



**Interactions entre argile ammoniée et molécules  
organiques dans le contexte du stockage des déchets.  
Cas de molécules à courtes chaînes.**

Mathieu Gautier

► **To cite this version:**

Mathieu Gautier. Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes.. Géologie appliquée. Université d'Orléans, 2008. Français. NNT : . tel-00329770

**HAL Id: tel-00329770**

**<https://theses.hal.science/tel-00329770>**

Submitted on 13 Oct 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

**LABORATOIRE ISTO**

## **THÈSE** présentée par : **Mathieu GAUTIER**

soutenue le : **28 avril 2008**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **PHYSIQUE ET CHIMIE DE LA TERRE**

**Interactions entre argile ammoniée et  
molécules organiques dans le contexte  
du stockage des déchets.  
Cas de molécules à courtes chaînes.**

**Membres du jury :**

**THÈSE dirigée par :**  
**Fabrice MULLER**

Maître de Conférence, ISTO Université d'Orléans

**RAPPORTEURS :**  
**Sabine PETIT**  
**Claude FORANO**

Chargé de recherches CNRS, Hydrasa Poitiers  
Professeur, LMI Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand

**EXAMINATEURS :**  
**Jacques POIRIER**  
**Laurent DUCLAUX**  
**Frédéric VILLIERAS**

Professeur, CEMHTI Université d'Orléans, Président du jury  
Professeur, LCME Université de Savoie  
Directeur de recherches CNRS, LEM Nancy



# ABSTRACT

## *Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes.*

Le devenir des déchets constitue aujourd'hui un enjeu important. L'argile compactée, et plus particulièrement la smectite, est le matériau traditionnel utilisé comme barrière passive en fond de site de stockage. Les lixiviats de déchets sont notamment caractérisés par une importante concentration en ions ammonium et par la présence de nombreuses molécules organiques. Pour limiter la pollution, la barrière doit répondre à deux critères importants : la rétention de polluants et l'imperméabilité. Cette étude s'est intéressée aux interactions entre une montmorillonite préalablement échangée  $\text{NH}_4^+$  et des molécules à courtes chaînes caractéristiques de celles présentes dans les lixiviats. Le travail de thèse a d'abord montré que la présence d'ammonium en cation interfoliaire réduit les capacités d'hydratation de la smectite SWy-2( $\text{NH}_4$ ). L'étude des interactions en méthode « batch » a montré que les acides acétique et formique, l'acétonitrile, le dichlorométhane, le MTBE, le benzène, l'acétone et l'éthanol ne sont pas ou sont très faiblement retenus sur l'argile ammoniée. Au contraire, les acides chloroacétique et oxalique, l'aniline, le formamide et le phénol se fixent selon différents mécanismes. Les interactions avec les acides carboxyliques mettent aussi en évidence une légère dissolution de l'argile et un échange cationique de  $\text{NH}_4^+$  par  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Al}^{3+}$ , dépendant en particulier de la granulométrie. L'étude de la perméabilité des barrières géochimiques en oedométrie a permis de montrer que l'argile ammoniée et les argiles polluées par des molécules présentent une conductivité hydraulique plus élevée, qui réduit fortement l'efficacité de la barrière.

## *Interactions between ammonium clay and organic molecules in waste landfill context. Case of short-chain molecules.*

Nowadays waste issue is an important stake. The compacted clay and more particular the smectite is the standard material used as pollutant barrier at the bottom of waste landfill. Landfill leachates are characterized by large amounts of ammonium and are composed of several organic molecules. To limit the pollution, the barrier must retain pollutants and limit the permeability. This study is interested in interaction between a montmorillonite exchanged with ammonium cation and short-chain molecule characteristic of those in leachates. The works demonstrated that the ammonium cation in interfoliar position reduces the hydration ability of the SWy-2( $\text{NH}_4$ ) smectite. The study of the interactions with batch method showed that acetic and formic acids, acetonitrile, dichloromethane, MTBE, benzene, acetone and ethanol are not or very weakly adsorbed on ammonium clay. On the contrary, chloroacetic and oxalic acids, aniline, formamide and phenol are strongly fixed according to several mechanisms. The interactions with carboxylic acids also underlines a weak clay dissolution and a cationic exchange  $\text{NH}_4^+$  to  $\text{H}_3\text{O}^+$  /  $\text{Al}^{3+}$ , notably dependent on the granulometry. The study of the permeability of geochemical barrier by oedometry showed that the ammonium clay and the molecule polluted clay have a higher hydraulic conductivity, which reduces largely barrier efficiency.



# REMERCIEMENTS

Voici venu le moment de remercier toutes les personnes qui de près ou de loin ont joué un rôle ou participé à l'idée de cette thèse, à son déroulement et à son aboutissement.

Avant toute chose, j'aimerais adresser un petit clin d'œil amical en guise de remerciements à la sympathique équipe enseignante (qui se reconnaîtra) des IUT et IUP chimie de Poitiers, à Augustin Adima et surtout à Fanny Monteil-Rivera pour m'avoir fait découvrir et aimer leurs métiers chacun à leur manière et surtout transmis, parfois involontairement certainement, leur passion de la recherche.

En préambule, je tenais aussi à remercier Sabine Petit, Claude Forano, Laurent Duclaux, Jacques Poirier et Frédéric Villières de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse. Je suis extrêmement reconnaissant de la rigueur avec laquelle ils se sont appliqués à juger mon travail. Les discussions et leurs éclaircissements le jour de la thèse, mais également lors des rencontres préalables, ont été d'une aide importante et leurs encouragements ont été à chaque fois un véritable moteur personnel.

Cette thèse s'est déroulée dans les conditions très agréables de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans. C'est tout naturellement que je remercie donc Elisabeth Vergès (ex-directrice) de m'avoir accueilli dans « *ses* » murs et à Ary Bruand, d'abord directeur d'équipe, puis directeur de labo. Je leur suis reconnaissant de la liberté et des moyens qu'ils ont sus et savent accorder aux doctorants pour le bon déroulement de leurs travaux de thèse.

Je voudrais ensuite évidemment témoigner ma plus grande gratitude à Fabrice Muller pour avoir dirigé cette thèse. Un grand merci à lui pour sa très grande disponibilité tout au long des 3 ans et demi, pour son investissement permanent et pour m'avoir permis de participer à tous ces congrès qui m'ont énormément apporté. La DRX des argiles a désormais beaucoup moins de secrets pour moi, notamment grâce aux heures passées ensemble dans la « *salle des X* » pour la mise au point de l'appareillage, pour l'exploitation des diffractogrammes ou pour les discussions diverses sur l'avancement du travail. Je le remercie aussi particulièrement pour m'avoir permis de terminer dans de meilleures conditions financières et pour les nombreuses relectures finales du manuscrit.

C'est ensuite vers Lydie Le Forestier (galanterie oblige) que je voudrais adresser toutes mes pensées pour le co-encadrement tout au long de la thèse. Merci à elle d'avoir toujours répondu présente lors des diverses sollicitations et pour le soutien permanent. C'est avec joie que j'ai notamment pu découvrir l'aspect approfondi des sites de stockage et l'oedométrie qui, à mes yeux, a parfaitement complété le sujet d'un point de vue macroscopique.

Puis c'est à Jean-Michel Béný que je voudrais adresser mes très sincères remerciements pour la sommité de temps consacrée à mon sujet et pour les nombreuses connaissances en spectroscopie infrarouge qu'il a essayé de me transmettre. Sa très grande rigueur dans l'interprétation des spectres, ses multiples recherches bibliographiques et son investissement à part entière dans ma thèse sont une part importante de la réussite de mon travail.

Vient désormais le moment de remercier les Patricks. Patrick Albéric (A oblige) tout d'abord pour les nombreux conseils sur l'aspect organique et analytique en début de thèse et pour son aide primordiale dans la chimie des solutions. Je suis très reconnaissant de la disponibilité dont il a su faire preuve dans son indisponibilité permanente, mais également des discussions souvent impromptues et tardives, mais toujours intéressantes, que nous avons pu avoir au cours de ces années. Patrick Baillif (B oblige) ensuite pour les innombrables analyses effectuées et plus généralement pour l'interlocuteur privilégié qu'il a toujours été. Entre les nombreuses analyses (ICP, absorption atomique), les calculs de bout de paille ou les expériences d'oedométrie, ce fut à chaque fois un réel plaisir personnel de travailler avec lui.

Je ne peux pas citer les analyses sans adresser un très grand merci à Marielle Hatton pour les nombreuses heures passées, parfois ensemble et surtout seule, face à la « *Machina* » pour essayer de la faire fonctionner, trop souvent en vain... Jusqu'au bout, elle a été l'actrice principale du feuilleton dont le LECO était le héros capricieux.

Un grand merci ensuite à Annie Richard et Caroline Andreatza pour leur aide précieuse dans l'obtention et l'interprétation des clichés MEB. Merci également à Dominique Jalabert et François Orange pour les tentatives de clichés MET.

Merci aussi à tous ces gens que j'oublie mais que j'ai pu côtoyer, à toutes ces rencontres lors des congrès, à tous ces interlocuteurs avides de discussions scientifiques ou encore au Groupe Français des Argiles qui m'a beaucoup apporté tout au long de la thèse.

La partie analytique et scientifique proprement dite terminée, je me dois de tirer mon plus grand chapeau à Nathalie pour l'énorme dévouement dont elle a fait preuve. Je lui suis extrêmement reconnaissant du temps qu'elle a su consacrer à mon harcèlement de demandes d'articles et d'ouvrages, toujours dans des délais extrêmement courts, et ce toujours avec un large sourire et une franche bonne humeur (au moins de surface)...

Comment ne pas désormais remercier Chantal et Fabienne, indispensables à chacun et dont la quantité de qualités qui les caractérisent en font « *un rayon de soleil permanent dans ce labo* » (Jégo, 2007) et tellement plus encore. Leur bureau est en réalité une sorte de lieu idéal pour se ressourcer où il fait bon s'arrêter (à l'occasion !). Merci aussi à Marie-Noëlle toujours prête à rendre service, et dont la proximité des bureaux a favorisé les échanges, les sollicitations et les discussions improvisées.

Enfin merci aux MacGyvers du labo : à Patricia, Didier, Laurent 1 & 2, Philippe 1 & 2 et Patrick. Merci à eux pour leur aide précieuse, leur support salvateur, leur constante disponibilité et leur perpétuel sourire. Leurs contributions se sont souvent avérées indispensables dans la résolution des problèmes, de thèse et d'ailleurs.

Le moment est venu désormais de saluer tous les collègues, et amis surtout, que j'ai pu croiser au cours de mon aventure, et dont les éclats de rire, les pauses cafés, les déjeuners tardifs, les discussions de couloir, les apéros improvisés, les défis sportifs, les dîners gargantuesques, les soirées interminables et tellement plus ont été (consciemment et inconsciemment) un soutien de poids et des encouragements nécessaires.

Tout d'abord, évidemment, je citerai la *clique ISTO* (dans un relatif désordre) avec Séb pour tout (tout simplement !), Prisce pour la génialissime coloc' de bureau qu'elle est et pour avoir supporté mes playlists musicales des heures durant, Didith et Jé pour « *l'épaulement* » indispensable dans le sprint final des dernières heures, Fab pour nos

conversations endiablées des déjeuners, la rayonnante *italienne team* avec notamment Marina, Giada, Ida et Anna, Yannouche, Caro, Rémi, Tim et Lili sortes de mascottes inconscientes, Fet, Pierrot, Paulo, François, Marcio, Hassan, Manu, Régis, David, Séverine, Sylvain, Juju, Steph, Gerardo, Adriana, Séb (Lantenois), Mourad, Khalifa, Amanda, Aurore (x 2), Mouna, Fred, Yolaine (liste non exhaustive).

Ensuite, c'est mes voisins (et amis) de l'*ICARE crew* que j'évoquerai (dans un total désordre) avec Bibou (notamment pour l'extraordinaire premier contact orléanais qu'il fut), Hiouman (et les innombrables souvenirs *turbulents*), Manioute, Angèle, Lulu et son Fred d'amour, Pab et Pauline (délocalisée du CBM pour l'occasion).

Mais Orléans, ce fut aussi les QGs et ses *Nantu's boys & girls* (Dada, Coco, Jade, Carotte & Co, Garry, R@ch, Maxou, Crass, Nico, Benji, Igor, Ghéna, Maude & Co...) et tous les inclassables Orléanais d'un jour (ou de toujours ?) qui ont fait parti du paysage quotidien à leur manière (FX, Sweetie, Julie, Julia, Ass, Odem, la *BRGM gang* au complet, l'Astrolabe, radio Campus, le cinéma des Carmes).

Extra-orléanais, j'ai tout d'abord (aspect scientifique oblige) une énorme pensée pour les *gaz rares* (Vince, Max<sup>2</sup>, Yo, Fran, Auré et Alex) qui m'ont toujours soutenu dans mes choix (parfois différents) et dont les innombrables souvenirs ensemble en font des « *potes de promo* » inoubliables et irremplaçables... L'éloignement a fait que les rares rassemblements pendant ma thèse ont toujours eu un caractère très particulier.

Ces remerciements se doivent aussi de mentionner mes *cholaps*, ma seconde famille, toujours là et depuis de (très) longues années. Merci à eux d'exister et de ne jamais changer. La grande attention qu'ils ont portée à la thèse et son déroulement a été un facteur de motivation supplémentaire. Grosse mention spéciale à eux tous, et petites mentions personnalisées à Marine pour le soutien mutuel et pour sa (son) (omni)présence jusqu'au jour J (et notamment pour la caution thouarsaise), à Tatoine pour l'interlocuteur privilégié qu'il est, et à Nono et Tof pour les géniaux compagnons de voyage qu'ils sont et qui m'ont rejoint à l'occasion sur les lieux de congrès pour continuer sur des vacances merveilleuses.

Avant de terminer, je voudrais évidemment remercier d'une manière absolument incroyable (mais tout de même jamais assez grande) les personnes qui m'ont permis d'en arriver là, qui ont toujours approuvé et conforté mes choix et qui m'ont surtout toujours encouragé d'une manière extrêmement enthousiaste. MERCI à ma mère, à mon père, à Elsa et à Elie. Rien à dire de plus qu'ils ont été évidemment des acteurs à part entière et surtout absolument indispensables de l'aventure.

Enfin ces remerciements seraient incomplets sans citer celle qui à sa façon a aussi porté cette thèse de ses frêles épaules... et qui a partagé presque quotidiennement (par téléphone au moins) les aléas de la thèse, les moments de bonheur comme les doutes. Une pensée plus que particulière à Gwladys et un énorme merci à elle d'avoir été là depuis mes débuts en recherche au moment d'intégrer les bancs du DEA jusqu'à aujourd'hui et ce manuscrit.

« *Celui qui sait profiter du moment, c'est là l'homme avisé.* » [Johann Wolfgang von Goethe]





# SOMMAIRE

<b>Chapitre I. INTRODUCTION .....</b>	<b>15</b>
I.1. Problématique des déchets non-radioactifs .....	15
I.1.1. La production de déchets en France et leur devenir.....	15
I.1.2. La classification des déchets .....	16
I.1.3. Les sites de stockage des déchets.....	17
I.2. Contexte de l'étude .....	19
<b>Chapitre II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>23</b>
II.1. Les phyllosilicates .....	23
II.1.1. Structure des phyllosilicates .....	23
II.1.1.1. Le squelette de bases des phyllosilicates .....	23
II.1.1.2. Les phyllosilicates 2 :1 .....	25
II.1.1.3. Les smectites.....	27
II.1.1.4. Charges électriques de surface.....	29
II.1.2. Morphologie du système argile-eau.....	31
II.1.2.1. Organisation texturale de la phase solide .....	31
II.1.2.2. Les types d'empilement.....	34
II.1.2.3. Notion d'interstratifiés dans les phyllosilicates.....	36
II.1.2.4. Organisation des espaces poreux et type d'eau associée .....	36
II.1.3. Hydratation et gonflement des minéraux argileux.....	39
II.1.3.1. Interactions entre particules chargées dans une solution aqueuse .....	39
II.1.3.2. Mécanismes du gonflement .....	43
II.1.3.3. Les différents états d'hydratation .....	45
II.2. Les contaminants .....	49
II.2.1. Généralités sur les lixiviats.....	49
II.2.1.1. Définition et origine.....	49
II.2.1.2. Composition et devenir .....	51
II.2.1.3. Remarques et incertitudes .....	54
II.2.2. Choix des contaminants étudiés.....	55
II.2.2.1. Quelques généralités .....	55
II.2.2.2. Le choix du cation ammonium .....	56
II.2.2.3. Les contaminants sélectionnés dans le travail de thèse .....	59
II.3. Préambule aux interactions argile-molécule organique.....	65
<b>Chapitre III. MATERIELS ET METHODES.....</b>	<b>69</b>
III.1. Première partie : matériels.....	69
III.1.1. Choix de l'argile .....	69
III.1.2. Préparation de l'argile ammoniée.....	69
III.1.2.1. Les protocoles expérimentaux .....	72
III.2. Deuxième partie : méthodes .....	73
III.2.1. Méthodes de caractérisation des poudres .....	73
III.2.1.1. Diffraction des Rayons X .....	73
III.2.1.2. Spectrométrie infrarouge .....	74
III.2.1.3. Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD-ATG) .....	75
III.2.1.4. LECO.....	76
III.2.1.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	77
III.2.2. Méthodes de caractérisation des phases liquides .....	77
III.2.2.1. Chromatographie ionique .....	77
III.2.2.2. Analyses chimiques par ICP-AES .....	78

III.2.2.3. Mesures de la capacité d'échange cationique (CEC) des smectites .....	78
<b>Chapitre IV. CARACTERISATION DE LA MONTMORILLONITE AMMONIEE .</b>	<b>83</b>
IV.1.1. Détermination des formules structurales.....	83
IV.1.1.1. L'argile SWy-2 avant l'échange .....	83
IV.1.1.2. L'argile SWy-2 échangée avec l'ammonium.....	84
IV.1.2. Caractérisation physico-chimique de l'argile ammoniée.....	85
IV.1.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	85
IV.1.2.2. Analyse thermique différentielle.....	87
IV.1.2.3. Diffraction des rayons X .....	88
IV.1.2.4. Microscopie électronique à balayage .....	88
IV.1.2.5. Evolution du gonflement interfoliaire avec l'hydratation.....	89
IV.1.2.6. Comportement hydrique.....	90
IV.1.3. A retenir .....	91
<b>Chapitre V. INTERACTIONS ARGILE AMMONIEE / ACIDES CARBOXYLIQUES A COURTES CHAINES.....</b>	<b>95</b>
V.1. Comportement de l'échantillon SWy-2(NH <sub>4</sub> ) en présence de différents acides .....	95
V.1.1. Le traitement par l'acide acétique .....	95
V.1.1.1. Des interactions faibles.....	95
V.1.1.2. Influence de la concentration.....	97
V.1.1.3. Evolution de la distance basale.....	100
V.1.1.4. Conséquences sur l'hydratation et la deshydroxylation .....	102
V.1.2. Comportement d'autres acides carboxyliques à courtes chaînes sur l'argile ammoniée .....	103
V.1.3. Résultats .....	103
V.1.3.1. Interactions avec l'acide formique .....	103
V.1.3.2. Interactions avec l'acide chloroacétique .....	106
V.1.3.3. Interactions avec l'acide oxalique .....	108
V.1.4. Discussion.....	109
V.1.4.1. Evolution du taux d'échange avec le pH.....	109
V.1.4.2. La destruction de l'argile sous condition acide .....	110
V.1.4.3. Nature des cations de compensation dans le processus d'échange .....	113
V.1.4.4. Evolution de la distance basale avec le taux d'échange .....	115
V.1.4.5. Effets thermiques sur les argiles traitées .....	119
V.1.5. Influence du rinçage sur l'adsorption .....	121
V.1.5.1. Mise en évidence d'une désorption .....	121
V.1.5.2. Modifications de l'espace basal.....	122
V.2. Influence de la granulométrie .....	124
V.2.1. Comparaison des échantillons .....	124
V.2.2. Effet de la granulométrie sur la dissolution en milieu acide .....	127
V.2.3. Effet de la granulométrie sur l'échange cationique.....	130
V.2.4. Effet de la granulométrie sur les quantités adsorbées et l'évolution de la distance basale .....	132
V.3. A retenir .....	134
<b>Chapitre VI. INTERACTIONS ARGILE AMMONIEE / MOLECULES ORGANIQUES SIMPLES .....</b>	<b>139</b>
VI.1. Introduction à l'étude .....	139
VI.2. Les quantités de carbone et d'azote après interactions .....	140
VI.3. Les molécules non retenues sur l'argile ammoniée .....	142
VI.3.1. Mise en évidence de l'absence de sorption .....	142
VI.3.2. Discussion .....	144

VI.3.2.1. L'acétonitrile .....	144
VI.3.2.2. Le MTBE .....	145
VI.3.2.3. Le dichlorométhane.....	145
VI.3.2.4. Le benzène .....	146
VI.3.3. Conclusion partielle .....	147
VI.4. Une sorption faible .....	148
VI.4.1. Le phénol.....	148
VI.4.1.1. Mise en évidence de la sorption .....	148
VI.4.1.2. Modes du fixation du phénol.....	149
VI.4.1.3. Un espace basal non modifié.....	151
VI.4.2. L'éthanol et l'acétone : une sorption uniquement à faible concentration .....	152
VI.4.2.1. L'éthanol .....	152
VI.4.2.2. L'acétone.....	153
VI.4.2.3. Evolution des distances basales .....	155
VI.4.2.4. Interprétations et conclusion .....	156
VI.4.3. Conclusion partielle .....	157
VI.5. L'aniline et le formamide : une forte sorption .....	158
VI.5.1. L'aniline .....	158
VI.5.1.1. La forme protonée de l'aniline .....	158
VI.5.1.2. Une forte adsorption.....	160
VI.5.1.3. Les modes de fixation de l'aniline .....	164
VI.5.1.4. Une intercalation forte.....	166
VI.5.1.5. Un échantillon faiblement hydraté .....	167
VI.5.2. Le formamide .....	169
VI.5.2.1. Une suspension de type gel .....	169
VI.5.2.2. Une forte adsorption.....	169
VI.5.2.3. Evolution de la distance basale .....	171
VI.5.2.4. Mise en évidence du gonflement osmotique .....	172
VI.5.2.5. Les modes de fixation du formamide.....	174
VI.5.2.6. Aspects thermique et macroscopique.....	177
VI.5.3. L'effet du rinçage sur la sorption de l'aniline et du formamide .....	179
VI.5.3.1. Influence du rinçage sur la fixation des molécules et les modes d'accrochage.....	179
VI.5.3.2. Evolution de l'espace basal pendant le rinçage.....	180
VI.5.4. Conclusion partielle .....	181
VI.6. A retenir .....	182
<b>Chapitre VII. ETUDE DU COMPORTEMENT DES BARRIERES OUVRAGEES</b>	
<b>EN CONFIGURATION DE STOCKAGE PAR OEDOMETRIE .....</b>	<b>187</b>
VII.1. La perméabilité, un paramètre important de la barrière argileuse .....	188
VII.2. Essais d'infiltration avec la cellule oedométrique .....	189
VII.2.1. Détermination de la conductivité hydraulique à saturation $K_{sat}$ .....	189
VII.2.2. Présentation de la cellule oedométrique à injecteur à pression contrôlée.....	189
VII.2.3. Présentation des conditions d'essai.....	191
VII.3. Influence de l'échange ammonium sur le comportement hydro-mécanique d'une argile.....	191
VII.3.1. Etude de la conductivité hydraulique.....	191
VII.3.2. Etude du gonflement.....	192
VII.3.3. Evolution des paramètres physico-chimiques.....	194
VII.3.4. Conclusion partielle .....	195

VII.4. Influence d'un échange ammonium en situation dynamique sur le comportement de l'argile .....	195
VII.4.1. Etude de la conductivité hydraulique et du gonflement .....	195
VII.4.2. Suivi de l'échange cationique .....	197
VII.4.3. Conclusion partielle .....	199
VII.5. Comportement d'argiles polluées lors de l'infiltration à l'eau .....	200
VII.5.1. Argile polluée par l'acide oxalique .....	200
VII.5.1.1. Etude de la conductivité hydraulique et du gonflement .....	200
VII.5.1.2. Evolution des paramètres physico-chimiques et interprétations.....	201
VII.5.2. Argile polluée par l'aniline .....	203
VII.5.2.1. Etude de la conductivité hydraulique et du gonflement .....	203
VII.5.2.2. Evolution des paramètres physico-chimiques et interprétations.....	204
VII.5.3. Conclusion partielle .....	206
VII.6. A retenir .....	206
<b>Chapitre VIII. CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>211</b>
VIII.1. Travail expérimental.....	211
VIII.1.1. Rôle de rétention de polluants .....	211
VIII.1.1.1. Interactions avec les acides .....	212
VIII.1.1.2. Interactions avec les molécules .....	213
VIII.1.2. Rôle de perméabilité.....	213
VIII.2. Quelles implications dans le cadre du stockage des déchets ? .....	214
VIII.3. Perspectives .....	216
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>217</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>243</b>
<b>LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX.....</b>	<b>267</b>

# INTRODUCTION



## Chapitre I. INTRODUCTION

### I.1. Problématique des déchets non-radioactifs

#### I.1.1. La production de déchets en France et leur devenir

Avec l'augmentation de la population et des nouveaux modes de consommation favorisant l'emballage individuel, le secteur des déchets et de leur traitement s'affirme aujourd'hui comme une priorité majeure de notre société. D'après l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (2007), la production française de déchets municipaux s'élevait à 46,5 millions de tonnes en 2004, dont 26,1 millions de tonnes d'ordures ménagères. La production annuelle d'ordures ménagères de chaque français a doublé en 40 ans, représentant plus de 353 kg/hab/an en 2004. Malgré l'essor de l'incinération, et dans une moindre mesure du recyclage, la part des déchets mis en centre de stockage représentait encore 39% des déchets en 2004 (figure I.1). Les centres de stockage de déchets sont des installations d'élimination des déchets par dépôt ou enfouissement sans intention de reprise ultérieure.

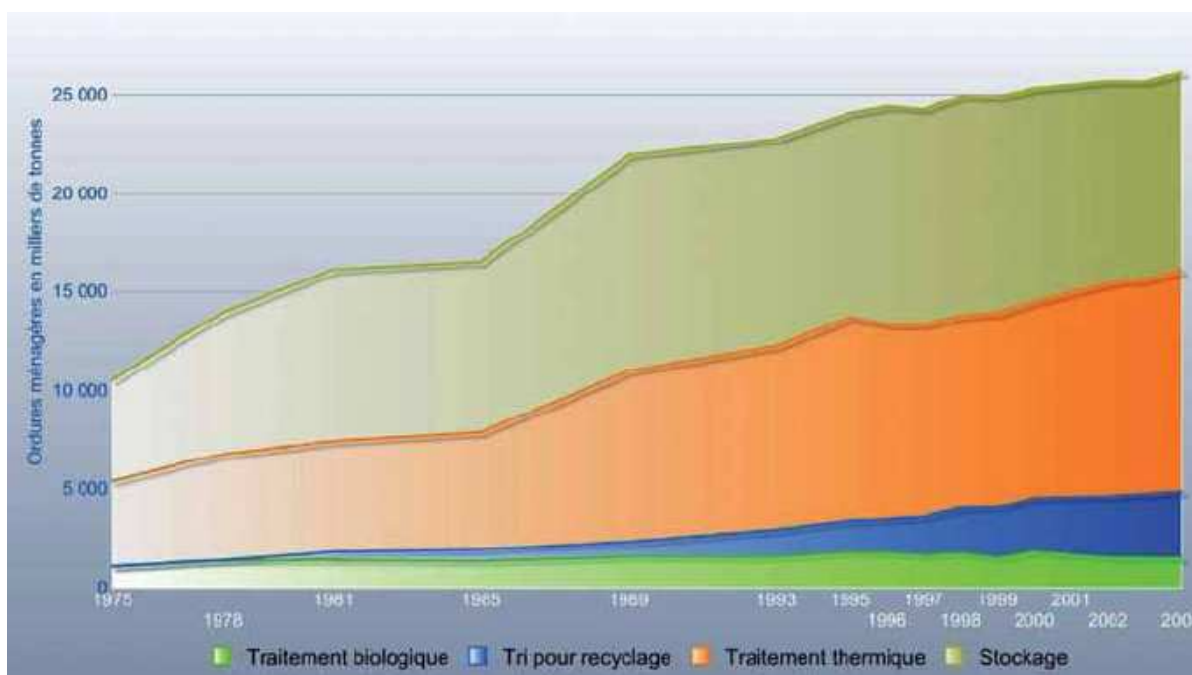


Figure I.1 : Le devenir des déchets par mode de traitement en France (Ademe, 2007).



La montée de l'intercommunalité et les contraintes technico-économiques ont eu pour effet de concentrer les installations. Depuis 1993, le parc des installations de stockage diminue en France, avec un nombre de 312 en 2004 contre 500 en 1993. Ces sites de stockage, en fonctionnement ou même ceux aujourd'hui fermés, présentent un risque de pollution important, d'autant plus que le cadre réglementaire pour les installations de stockage de déchets est relativement récent (arrêtés ministériels du 18 décembre 1992 et du 9 septembre 1997).

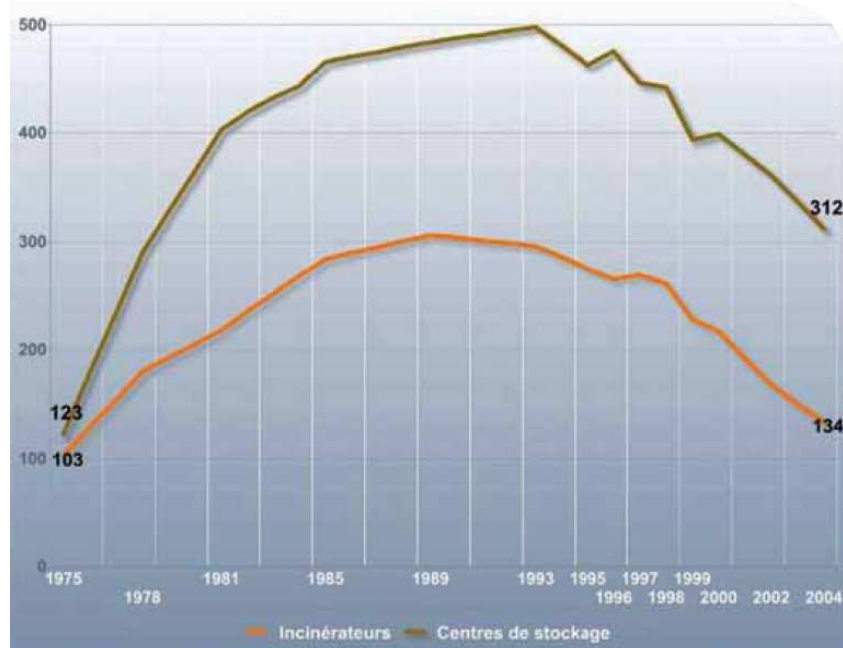


Figure I.2 : Evolution du nombre de centres de stockage et d'incinérateurs en France (Ademe, 2005).

### I.1.2. La classification des déchets

Sur le plan réglementaire, les déchets sont classés en fonction de leur origine et de leur toxicité. Le type et la structure de stockage dépendent de la nature et des caractéristiques des déchets. Les textes réglementaires actuels distinguent trois grands types de déchets :

- les déchets inertes sont des déchets qui ne subissent en cas de stockage aucune modification physique, chimique ou biologique importante. Ces déchets ne se décomposent pas, ne brûlent pas et ne produisent aucune réaction physique, chimique ou biologique de nature à nuire à l'environnement. Leur potentiel polluant, leur teneur élémentaire en polluants ainsi que leur écotoxicité sont insignifiants.
- les déchets dangereux sont constitués des déchets dangereux des ménages, des déchets de soins et assimilés à risque et des déchets industriels spéciaux (déchets organiques ou minéraux comme les hydrocarbures, les goudrons, les solvants, les acides de décapage,

les cendres volantes, etc). Ces déchets sont traités dans des centres de stockage de classe I. Les conditions d'implantation et de gestion de ce type de centre de stockage entraînent la mise en œuvre de conditions d'étanchéité optimum. Toutefois la production de lixiviats est limitée car les critères d'admission excluent tout déchet fermentescible et les déchets sont rapidement recouverts et isolés des eaux météoriques.

- les déchets ménagers et assimilés, appelés déchets non dangereux, comprennent notamment les déchets industriels banals qui sont les déchets provenant de l'industrie, du commerce, de l'artisanat, des services, des administrations et des activités de toutes natures, dès lors qu'ils ne sont ni inertes ni dangereux. L'évolution de ces déchets dans le site de stockage et leurs interactions avec le milieu extérieur conduisent à la dispersion de flux polluants, essentiellement à travers l'émergence de lixiviats qui résultent de la mise en solution par voies physico-chimiques et biologiques, des éléments polluants dans les eaux de percolation. Ainsi, des métaux, des molécules organiques et des quantités importantes d'azote ammoniacal se trouvent concentrées dans les lixiviats (Jupsin *et al.*, 2002). Les caractéristiques des lixiviats varient très largement d'un centre de stockage à un autre. Cette variation est notamment basée sur la nature des déchets, leurs âges d'enfouissement, leur état de décomposition, la teneur en eau et la température. Ce type de déchets est traité dans des centres de stockage de classe II, dont la mise en œuvre est décrite ci-après.

### **I.1.3. Les sites de stockage des déchets**

Le confinement prévu dans les réglementations françaises (arrêtés ministériels du 18 décembre 1992 et du 9 septembre 1997) a été établi en réponse à certaines préoccupations liées à l'expérience passée sur les décharges. Il a pour objectifs d'assurer :

- la réduction des entrées et sorties d'eaux du site,
- un drainage efficace des lixiviats afin de réduire les percolations à travers le sol,
- la pérennité du système de confinement pendant plusieurs dizaines d'années correspondant à la lente évolution des déchets.

Afin d'atteindre ces trois objectifs, la réglementation sur l'aménagement des centres de stockages impose l'existence d'une double barrière de sécurité (figure I.2) :

- une barrière de sécurité active, assurant le drainage et la collecte des lixiviats. Elle est constituée par un complexe d'étanchéité-drainage associant des géosynthétiques (geomembrane synthétique, géotextile) et des matériaux naturels (couche drainante).

- une barrière de sécurité passive, constituant la garantie à long terme de l'installation de stockage, et constituée généralement par le sous-sol naturel.

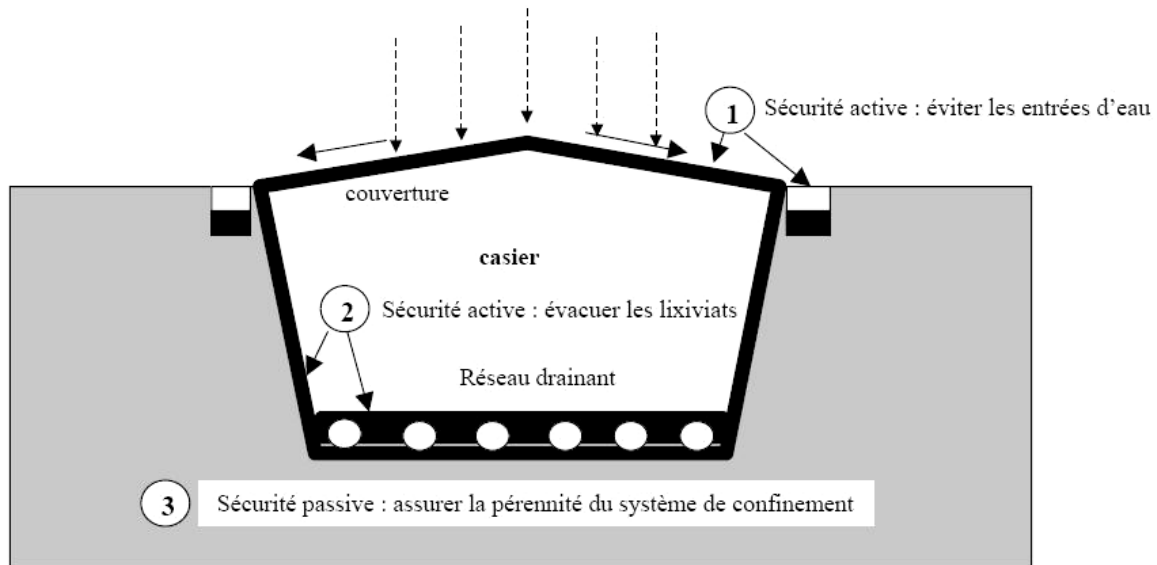


Figure I.3 : Principe du confinement (Ait Saadi, 2003)

L'étanchéité de fond et de paroi doit être optimale afin de garantir la protection du milieu naturel environnant, en empêchant les lixiviats de polluer les nappes phréatiques et le sol environnant (flux sortant), mais également l'arrivée des eaux souterraines dans le site (flux entrant), dans certains cas particuliers de configuration géologique. Cette fonction principale d'étanchéité est caractérisée par la perméabilité du matériau constituant la barrière de sécurité passive. L'étanchéité de la barrière passive doit être pérenne et cette dernière doit résister de manière durable aux sollicitations mécaniques lors de la mise en œuvre et en service et éventuellement à l'action chimique des lixiviats. Pour les centres de stockage de déchets de classe II, les exigences définies par la loi (arrêté ministériel du 9 septembre 1997) sont une perméabilité inférieure à  $10^{-9}$  m/s sur au moins 1 m d'épaisseur et au-dessus d'une couche d'eau d'au moins 5 m avec une perméabilité inférieure à  $10^{-6}$  m/s. La barrière passive doit présenter aussi une forte capacité de rétention et être susceptible de piéger des polluants.

L'argile compactée est le matériau traditionnel utilisé comme barrière passive dans les centres d'enfouissement technique recevant les déchets ménagers. Ce sont plus particulièrement des bentonites qui sont utilisées. Le terme bentonite désigne les matériaux

argileux à usage industriel, essentiellement composés de smectites et plus particulièrement de montmorillonites. Les propriétés d'hydratation, de gonflement et de perméabilité des bentonites dépendent entre autre de la nature du cation compensateur. Ces argiles seront décrites dans le chapitre IV.

## **I.2. Contexte de l'étude**

La couche argileuse assurant la barrière passive en fond de site de stockage doit avoir de grandes propriétés de rétention de polluants et d'imperméabilité. Les argiles utilisées dans les sites de stockage sont principalement sodiques et calciques. Cependant les analyses de lixiviats ont mis en évidence une très grande quantité d'ammonium, polluant majeur sur le long terme susceptible de s'échanger avec la barrière argileuse.

Cette thèse s'intéresse aux interactions entre une argile ammoniée et des molécules organiques dans ce contexte de site de stockage. Depuis la seconde moitié du 20<sup>ème</sup> siècle, de nombreuses études se sont intéressées aux interactions entre des molécules organiques et les argiles échangées avec différents cations inorganiques, mais peu concernent des argiles échangées avec le cation ammonium. Nous nous sommes intéressés à caractériser différents paramètres importants pour la barrière argileuse à partir de cette argile totalement ammoniée. Notre étude a porté sur des molécules à courtes chaînes caractéristiques de différents groupes fonctionnels.

Le premier objectif de cette thèse a été la caractérisation complète d'une argile ammoniée, et notamment l'étude de ses propriétés d'hydratation après l'échange avec l'ammonium.

Notre intérêt s'est ensuite porté sur les propriétés de rétention de cette argile en étudiant les conséquences des interactions avec des acides carboxyliques, présents durant les premières années d'exploitation du site de stockage. De la même façon, nous avons envisagé le comportement de molécules simples sur la barrière argileuse, représentatives des polluants présents dans les lixiviats après les premières années de « phase acide ». L'objectif commun de ces travaux était de déterminer les propriétés éventuelles de fixation des différentes molécules sur l'argile ammoniée et de décrire les modifications subies par les argiles. En

effet, dans le cas de l'infiltration d'un lixiviat chargé en polluants, des réactions physico-chimiques produites lors du contact de l'argile sont susceptibles de modifier les caractéristiques structurales et texturales de cette dernière. En cas de fixation, nous avons étudié les modes d'accrochage afin d'envisager les désorptions éventuelles. La dissolution de l'argile par les acides organiques a également été étudiée.

La simulation du comportement des barrières ouvragées en configuration de stockage par oedométrie a été appréhendée. Différentes expériences ont été réalisées. Il s'agissait d'étudier conjointement la conductivité hydraulique des argiles et leur gonflement, afin d'établir des conclusions sur le comportement réel de la barrière argileuse dans le contexte de sécurité passive.

L'ensemble des données physico-chimiques et mécaniques a permis d'estimer de manière globale le comportement d'une argile ammoniée dans les sites de stockage de surface lors de l'infiltration de lixiviats.

# **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**



## Chapitre II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### II.1. Les phyllosilicates

#### II.1.1. Structure des phyllosilicates

##### II.1.1.1. Le squelette de bases des phyllosilicates

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates. L'élément de base constituant la structure des phyllosilicates est un feuillet bidimensionnel silicaté qui résulte de l'empilement de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O) d'oxygènes.

Le plan de tétraèdres, noté T, est composé de tétraèdres d'atomes d'oxygène autour de chaque atome noté Z (figure II.1). Chaque groupement  $\text{ZO}_4$  partage trois de ses atomes d'oxygènes avec les trois tétraèdres adjacents formant ainsi un réseau plan hexagonal. Les sommets et les bases des tétraèdres sont dans les mêmes plans. Chaque oxygène de la base est lié à deux atomes de silicium par une liaison covalente.

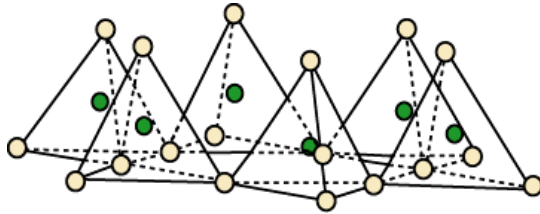
Le plan d'octaèdres, noté O, est formé par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles autour de chaque atome noté M. Ces octaèdres (figure II.1) forment un réseau hexagonal répété infiniment dans le plan du feuillet. L'association des couches tétraédrique et octaédrique constitue un empilement compact présentant des cavités octaédriques dans lesquelles peuvent se loger des ions bivalents ou trivalents. L'occupation de la couche octaédrique peut être faite soit par 2  $\text{M}^{3+}$  ( $\text{Al}^{3+}$  par exemple), soit par 3  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{Mg}^{2+}$  par exemple), ce qui conduit à distinguer les phyllosilicates dioctaédriques (deux sites octaédriques sur trois sont occupés), des phyllosilicates trioctaédriques (tous les sites sont occupés).

Ces couches tétraédriques ou octaédriques sont donc formées par la superposition de plans d'oxygènes délimitant des cavités de forme tétraédrique ou octaédrique. La stabilité du feuillet est assurée par la présence de cations à l'intérieur de ces cavités. Dans la couche tétraédrique, le cation dominant est  $\text{Si}^{4+}$  mais de fréquentes substitutions ont lieu avec  $\text{Al}^{3+}$



et, plus rarement, avec  $\text{Fe}^{3+}$ . Les sites octaédriques, quant à eux, sont généralement occupés par les cations  $\text{Al}^{3+}$ , éventuellement substitué par  $\text{Fe}^{2+}$  et surtout  $\text{Mg}^{2+}$ , pour les couches de type dioctaédrique et  $\text{Mg}^{2+}$  pour les couches trioctaédriques.

### Couche tétraédrique



### Couche octaédrique

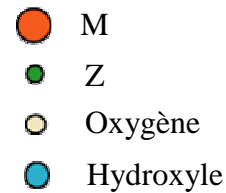
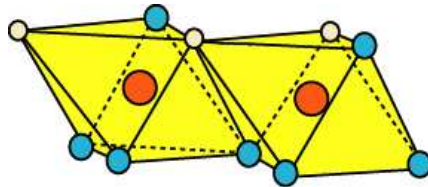


Figure II.1 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres.

Selon le nombre de couches empilées, on distingue notamment les phyllosilicates 1 :1 ou TO, dont les feuillets sont constitués d'une couche T suivie d'une couche O (par exemple la kaolinite), et les phyllosilicates 2 :1 ou TOT, dont les feuillets sont constitués d'une couche O entourée de deux couches T (cas des smectites). Nous allons décrire plus en détails ces différents empilements.

Les différentes familles structurales des phyllosilicates ont été définies à partir de la manière dont les tétraèdres ( $\text{ZO}_4$ ) et les octaèdres ( $\text{MO}_6$ ) s'assemblent dans les trois directions de l'espace. Dans cette couche octaédrique, le cation M est en coordinence avec des groupes anioniques qui peuvent être,  $(\text{OH})_6$ ,  $(\text{OH})_4\text{O}_2$  ou  $(\text{OH})_2\text{O}_4$  en fonction de la classe structurale des phyllosilicates :

- la couche octaédrique de la forme  $(\text{OH})_4\text{O}_2$  et apparaît dans des minéraux tels que la kaolinite ou les serpentines. Un des deux plans basaux est entièrement composé d'OH, l'autre étant composé d' $(\text{OH})_2\text{O}_4$ . Chaque feuillet de ce groupe est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, le tout étant appelé feuillet 1:1 (figure II.2 (a)),
- la couche octaédrique est de la forme  $(\text{OH})_2\text{O}_4$  (les deux plans basaux sont du type  $(\text{OH})_2\text{O}_4$ ) et apparaît dans les micas, vermiculites, smectites, pyrophyllites et talcs. Deux

couches tétraédriques encadrent une couche octaédrique. Les minéraux appartiennent au groupe des phyllosilicates 2:1 (figure II.2 (b)),

- si tous les groupes anioniques sont des groupes hydroxyles OH, la couche est complète et apparaît seule, pouvant alterner avec des feuillets silicatés comme dans les chlorites. Les chlorites sont ainsi formées d'un feuillet de type 2 :1 et d'une couche de brucite  $Mg(OH)_2$  ou gibbsite  $Al(OH)_3$  (figure II.2 (c)).

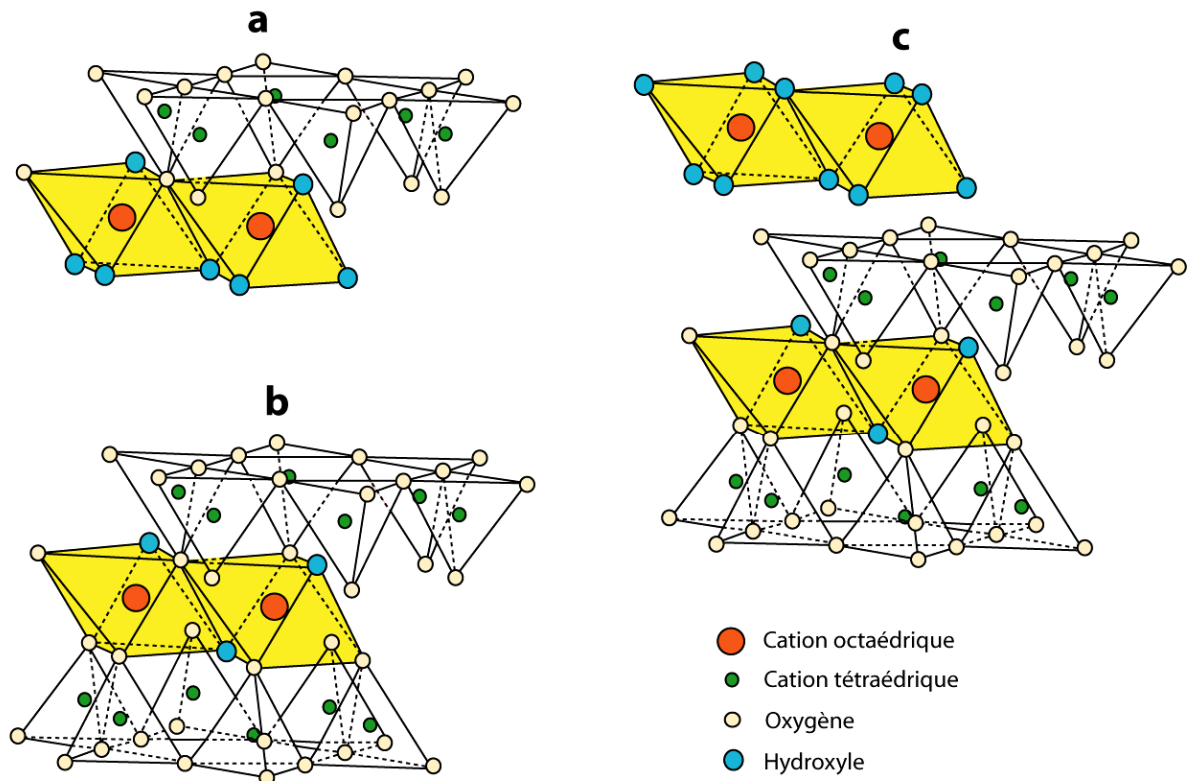


Figure II.2 : Agencement des couches octaédriques et tétraédriques dans les phyllosilicates. Feuillet de type 1:1 (a), feuillet de type 2:1 (b) et feuillet de type 2:1 avec une couche brucitique ou gibbsitique (c)

### II.1.1.2. Les phyllosilicates 2 :1

Les minéraux argileux rencontrés dans cette étude sont les phyllosilicates 2:1. En raison des substitutions cationiques qui existent le plus souvent aussi bien dans les couches octaédriques que tétraédriques, un déficit de charges est formé dans le feuillet, qui devient négativement chargé. L'électroneutralité de la structure est alors assurée par la présence de cations, hydratés ou non, ou par la présence de feuillets de type brucite qui prennent place dans l'espace interfoliaire. Lorsque le déficit de charge induit est neutralisé par des cations de compensation dans l'espace interfoliaire, leur présence peut donner lieu à la capacité

d'échange cationique (CEC). La CEC est définie comme le nombre de cations monovalents ou équivalents qu'il est possible de substituer aux cations échangeables pour compenser la charge électrique de 100g de minéral calciné à 1000°C. C'est cet ensemble composé d'une part du feuillet élémentaire et d'autre part des cations présents dans l'espace interfoliaire qui est l'unité structurale de base.

Une classification plus fine est effectuée en fonction de la charge interfoliaire X issue des diverses substitutions atomiques, ainsi qu'en fonction de la répartition de ces substitutions entre les sites octaédriques et tétraédriques. Pour les phyllosilicates 2:1 dioctaédriques et trioctaédriques, nous retiendrons pour formules structurales générales exprimée par maille :

- dioctaédrique :  $(M^{+}_{x+y}, nH_2O) ((Al, Fe^{III})_{4-y} Mg_y) (Si_{8-x} Al_x) O_{20} (OH)_4$ ,

- trioctaédrique :  $(M^{+}_{x+y}, nH_2O) (Mg_{6-y} Li_y) (Si_{8-x} Al_x) O_{20} (OH)_4$ ,

$M^{+}$  étant le cation interfoliaire,  $x + y = X$  et  $0 < X < 2$ , n pouvant varier en fonction de X, de la nature du cation, de l'humidité relative et de la température.

La classification suivante a été proposée par Bailey (1980), déduite notamment des travaux de Mackenzie (1965) et Brindley (1966) (tableau II.1).

**Tableau II.1 : Classification des phyllosilicates 2:1 basée sur les formules structurales et la charge du feuillet par maille**

Charge par maille	DIOCTAEDRIQUE	TRIOCTAEDRIQUE
# 0	Pyrophyllite $(Al_4) (Si_8) O_{20} (OH)_4$	Talc $(Mg_6) (Si_8) O_{20} (OH)_4$
SMECTITES		
0,4 à 1,2	Montmorillonite $M^{+}_y (Al_{4-y} Mg_y) (Si_8) O_{20} (OH)_4$ Beidellite / Nontronite $M^{+}_y (Al_4/Fe_4) (Si_{8-x} Al_x) O_{20} (OH)_4$	Hectorite - Stevensite $M^{+}_y (Mg_{6-y} Li_y) (Si_8) O_{20} (OH)_4$ Saponite $M^{+}_x (Mg_6) (Si_{8-x} Al_x) O_{20} (OH)_4$
1,2 à 1,8	Illites $K^{+}_{x+y} (Si_{8-x} Al_x) (Al_{4-y} M^{2+}_y) O_{20} (OH)_4$	Vermiculites $M^{+}_{x+y} (Mg_{6-y} M^{3+}_y) (Si_{8-x} Al_x) O_{20} (OH)_4$
MICAS		
2	Muscovite $K^{+}_2 (Al_4) (Si_6 Al_2) O_{20} (OH)_4$	Phlogopite $K^{+}_2 (Mg_6) (Si_6 Al_2) O_{20} (OH)_4$
4	Margarite $Ca^{2+}_2 (Al_4) (Si_4 Al_4) O_{20} (OH)_4$	Clintonite $K^{+}_2 (Mg_6) (Si_4 Al_4) O_{20} (OH)_4$

### II.1.1.3. Les smectites

La structure des smectites est souvent considérée comme des intermédiaires entre le cristal et l'amorphe. Du fait de leur hydratation, et selon le cation interfoliaire, les feuillets peuvent être très éloignés les uns des autres et la structure des smectites se modifie au cours de l'hydratation. Les cations interfoliaires que l'on retrouve le plus souvent à l'état naturel (principalement  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ) sont généralement échangeables et plus ou moins hydratés. Ils se localisent en général au-dessus du centre des cavités hexagonales (ou siloxane di-trigonale) de la couche tétraédrique, à des cotes variables en fonction de leur taille, de leur sphère d'hydratation et du déficit de charges du feuillet. Cette sphère d'hydratation peut résulter en la présence de zéro, une ou deux couches d'eau entre les feuillets.

Les interactions cation-surface sont différentes en fonction de la nature du cation : les petits cations ( $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  pour les alcalins) peuvent facilement s'insérer dans la cavité hexagonale, tandis que les cations plus gros ( $\text{Rb}^+$  et  $\text{Cs}^+$  pour les cations compensateurs alcalins) ne le peuvent pas car ils possèdent un rayon ionique supérieur à la taille de la cavité et sont trop gros pour pouvoir pénétrer dans les cavités hexagonales. Le cation  $\text{K}^+$  possède une taille qui lui permet de rentrer partiellement (mais presque totalement) dans la cavité. Il peut ainsi atteindre une position proche de ces cavités et établir des liaisons avec deux oxygènes. Les positions de ces cations peuvent être suivies par les expériences de diffraction des rayons X : les espacements interfoliaires augmentent quand on passe du cation  $\text{Li}^+$  au cation  $\text{Cs}^+$  en position interfoliaire (Calvet et Prost, 1971 ; Berend, 1991 ; Ferrage, 2004).

Il est possible d'augmenter la distance basale des smectites en remplaçant l'eau de l'espace interfoliaire par un composé organique. Le plus utilisé est l'éthylène glycol car il confère aux smectites une distance basale de 1,7 nm environ, quelle que soit la nature du cation interfoliaire.

Les smectites tri-octaédriques sont appelées saponite avec  $\text{Mg}^{2+}$  en couche octaédrique, les substitutions sont alors majoritairement tétraédriques :  $\text{Si}^{4+}$  remplacé par  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ . Les smectites di-octaédriques sont les beidellites, les nontronites et les montmorillonites. Dans l'idéal, les beidellites et les nontronites ont un déficit de charge

tétraédrique comme les saponites ( $\text{Si}^{4+}$  substitués par  $\text{Al}^{3+}$ ), alors que les montmorillonites ont un déficit de charge octaédrique ( $\text{Al}^{3+}$  substitué par  $\text{Mg}^{2+}$  essentiellement). En fait, les smectites dioctaédriques possèdent le plus souvent à la fois des déficits de charges tétraédriques et octaédriques et c'est leur tendance qui les classe parmi les montmorillonites ou les beidellites. Les nontronites sont des beidellites contenant du fer dans la couche octaédrique et éventuellement dans la couche tétraédrique. La représentation schématique de la montmorillonite est décrite figure II.3.

Cela peut se résumer de la façon suivante. Pour un composé de formule  $(\text{M}^{+}_{x+y}, n\text{H}_2\text{O}) (\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ , où  $\text{M}^{+}$  est le cation compensateur. Si  $y > x$ , il s'agit d'une montmorillonite, et si  $y < x$ , il s'agit d'une beidellite. Pour les pôles purs (c'est-à-dire contenant uniquement des montmorillonites ou des beidellites), le paramètre  $x$  et  $y$  respectivement est nul. Toutefois, les pôles purs n'existent quasiment pas dans la nature et on trouve généralement des composés plus complexes. Comme nous l'avons déjà dit précédemment, ce cation compensateur peut être un cation alcalin (chargé +1), un cation divalent (chargé +2) ou un cation portant des charges plus élevées. Toutefois les cations que l'on rencontre le plus fréquemment sont les cations mono et divalents.

Cette différence de position de la charge électrique provoque une différence de comportement entre les composés. En effet, toujours en considérant les interactions électrostatiques, on peut comprendre pourquoi les beidellites s'hydratent moins facilement que les montmorillonites (Tessier, 1984 ; Coulon, 1987) : les interactions existant entre les cations interfoliaires et les charges dues aux substitutions sont plus fortes quand les substitutions se trouvent en position tétraédrique (beidellite) que lorsqu'elles sont en position octaédrique (montmorillonite). Qualitativement et à charge à peu près égale, seules les distances varient et donc plus la distance entre les charges est grande et plus les forces électriques de type coulombien sont faibles.

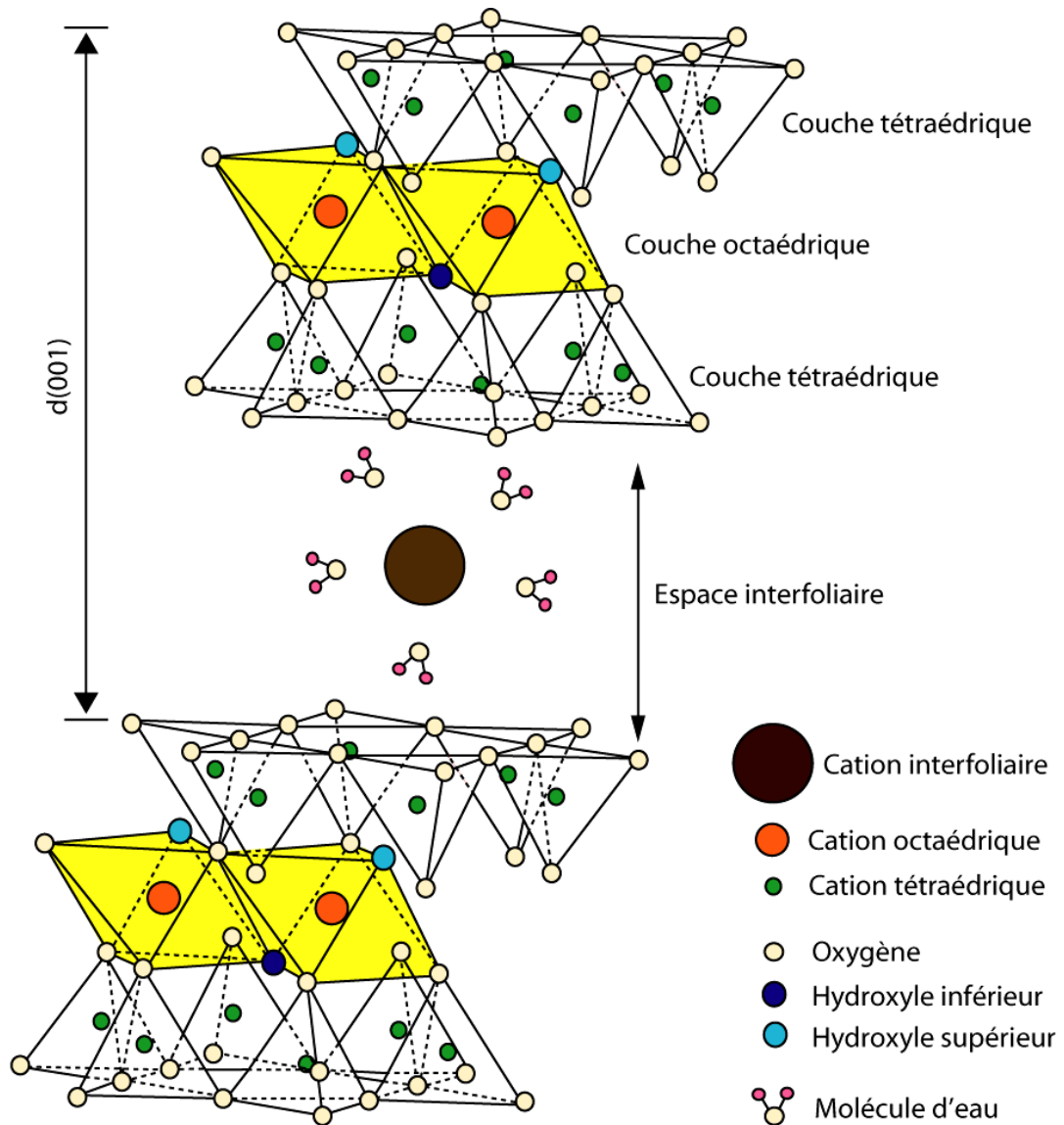


Figure II.3 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite (d'après Grim, 1968)

#### II.1.1.4. Charges électriques de surface

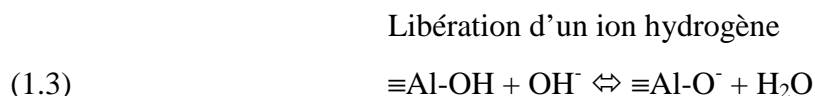
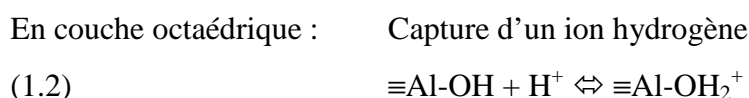
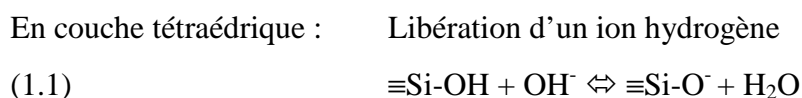
Les charges électriques de surface, responsables du phénomène de rétention d'ions, ont trois origines principales : les substitutions isomorphiques et les lacunes à l'intérieur du réseau, qui sont à l'origine de la charge permanente du feuillet, et les phénomènes de bordure de feuillet, qui créent des sites réactionnels dont la charge dépend du pH.

### ⇒ Charge permanente du feuillet

Différents auteurs pensent que les cavités hexagonales servent de point d'attachement aux cations échangeables (Sposito, 1984 ; Sigg *et al.*, 1992), et peuvent être assimilées à des bases de Lewis (donneur d'électrons). Bleam (1990) pense au contraire que la répartition des cations échangeables est dictée par la géométrie du potentiel électrostatique sur la surface basale, elle-même régie par la structure interne de l'argile (localisation et répartition des substitutions isomorphiques et des lacunes). En effet, compte tenu de la distance entre leur point d'origine (substitution tétraédrique ou octaédrique) et la surface basale du feuillet, les charges permanentes du feuillet (indépendantes du pH) sont plus ou moins délocalisées.

### ⇒ Charge de bordure de feuillet

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanols (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront donc directement liés au pH. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



De plus en milieu suffisamment basique, l'hydrogène peut être échangé par un autre cation (Caillère *et al.*, 1982).

Stadler et Schindler (1993) ont étudié les valeurs de constantes d'équilibre des réactions régissant la spéciation de ces groupements silanols et aluminols sur une montmorillonite en fonction du pH et de la solution :

- pour des  $\text{pH} < 7$ , les groupements aluminols sont une forme cationique ou neutre ; la forme anionique ne devenant significative que pour des pH basiques,
- les groupements silanols, en revanche, sont sous forme anionique pour des  $\text{pH} > 5$ .

## II.1.2. Morphologie du système argile-eau

### II.1.2.1. Organisation texturale de la phase solide

La phase solide du système argileux peut-être décrite à partir de trois unités structurales et de l'arrangement mutuel de ces unités : le feuillet, la particule et l'agrégat (Touret *et al.*, 1990) (figure II.4).

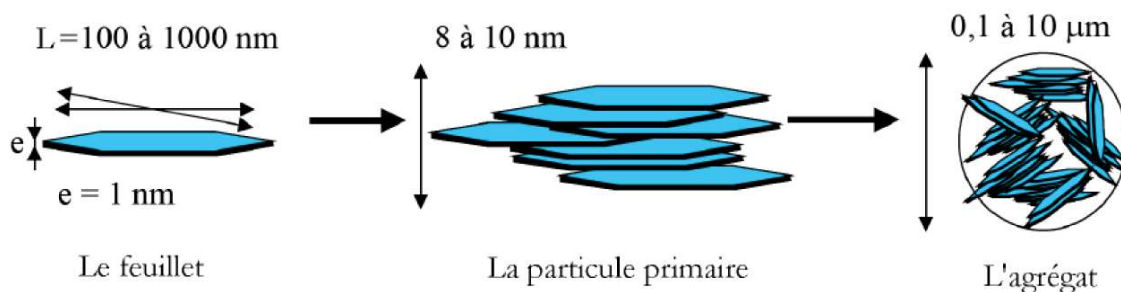


Figure II.4 : Structure multi-échelle de la montmorillonite (Le Pluart *et al.*, 2004)

#### ⇒ Le feuillet

La première de ces unités est le feuillet. C'est l'unité structurale de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Selon la composition de ce feuillet, sa forme est très variée. Les feuillets constitutifs des kaolinites sont des plaquettes rigides de quelques centaines de nanomètre d'extension latérale, un peu plus faible pour les illites. Concernant les smectites, l'anisotropie est très marquée : l'épaisseur est d'environ 1 nm pour une extension latérale qui peut aller jusqu'au micron. Cette anisotropie confère à ces feuillets une certaine souplesse.

#### ⇒ La particule

La seconde unité est la particule qui résulte de l'empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. La particule constitue le premier niveau d'organisation. Selon la composition des feuillets et la nature du cation compensateur, la force de cohésion entre feuillets varient ainsi que l'ordre au sein de l'empilement (Tessier, 1984). Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein même du feuillet. La



structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets montre qu'elle peut être ordonnée (distance interfeuillets constante) ou désordonnée (distance interfeuillets variable) (Pons, 1980). Le nombre de feuillets par particule ainsi que les distributions de distances séparant les feuillets dépendent à la fois de la nature des cations, de l'humidité relative et de la nature de l'électrolyte entourant la particule.

### ⇒ L'agrégat

L'agrégat est un assemblage désordonné de ces particules dont la forme et les dimensions peuvent être variées. L'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules et du degré de compaction. En effet, lorsque les forces répulsives sont dominantes, les particules s'orientent parallèlement et la structure est dite dispersée. Les agrégats sont plus ou moins denses selon la texture et le nombre de particules, ainsi que les distances entre celles-ci. En prenant pour référence les données de Oberlin et Méring (1962) et Van Olphen (1964) et portant sur les minéraux expansibles, Tessier (1975) a proposé une nomenclature pour nommer les différents modes d'association des particules : bord à bord et face à face. L'agrégat constitué de plusieurs particules primaires a été nommé « unité morphologique ». La figure II.5 représente les différents modes d'associations supposés formant l'agrégat.

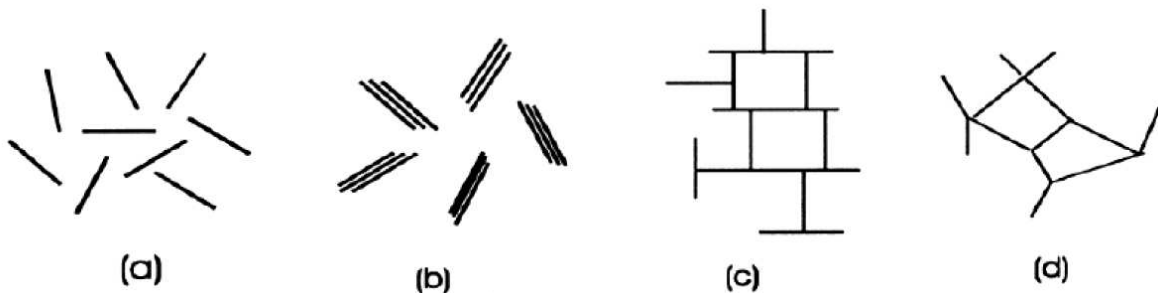


Figure II.5 : Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension : (a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord-face, (d) association bord-bord (d'après Van Olphen, 1964)

### ⇒ Notions d'échelle

Les différentes échelles (macroscopique, mésoscopique et microscopique) possèdent toutes des particularités et des propriétés différentes, mais qui sont reliées les unes aux autres. L'échelle macroscopique est une échelle importante : c'est l'échelle de la définition d'une argile et l'échelle observable et expérimentale. Elle correspond notamment à l'échelle des mesures énergétiques et des mesures de gonflement et de perméabilité.

Le terme « mésoscopique » est un terme d'échelle qui se place entre l'échelle macroscopique et l'échelle microscopique, et permet de faire le lien entre les deux. Cette échelle est notamment reliée aux particules étudiées dans les boues ou les suspensions colloïdales (Van Damme, 1994 ; Vantelon, 2001) et est souvent observée en microscopie, (Tessier, 1984 ; Montes Hernandez, 2002). Les tailles relatives à cette échelle sont comprises entre 2 et 50 nm.

L'échelle « microscopique » est celle du feuillet (bien que le terme nanoscopique serait plus adapté). Toutefois le critère de taille est un critère secondaire (Guggenheim et Martin, 1995), par rapport aux propriétés d'hydratation et de rétention d'eau. A cette échelle microscopique, on tient compte en plus de l'hétérogénéité des composés et, notamment pour les matériaux argileux, des minéraux accessoires (silicates, carbonates, sulfures...) qui peuvent jouer un rôle important dans les propriétés que l'on veut étudier. Cette échelle prend également en compte les modifications induites par les matériaux accessoires sur les propriétés intrinsèques de l'argile. Cependant, les minéraux accessoires ont généralement des tailles largement supérieures à l'échelle microscopique et ils vont donc participer à l'organisation à l'échelle mésoscopique, voir macroscopique.

La figure II.6 (page suivante) illustre schématiquement la notion d'échelle.

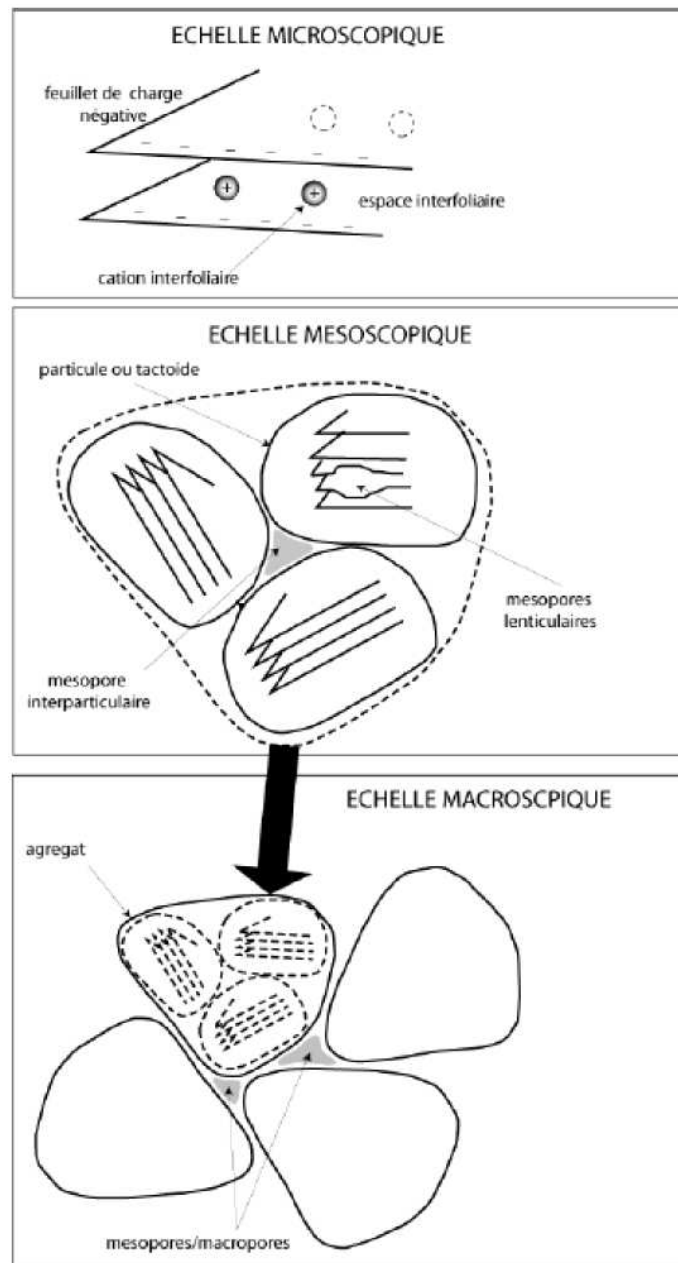


Figure II.6 : Imbrication des différentes échelles (Salles, 2006 d'après Jullien *et al.*, 2005)

#### II.1.2.2. Les types d'empilement

Dans le cas des minéraux homogènes, trois grands types d'empilements sont à considérer (Pédro, 1994) (Figure II.7).

##### ⇒ Empilement ordonné

Dans ce cas, les feuillets sont empilés les uns sur les autres dans un ordre parfait, en sorte que le réseau de l'édifice présente une périodicité rigoureuse suivant les trois directions de l'espace. Ce type d'arrangement est commun aux illites et aux kaolinites. C'est le cas des

phyllosilicates dont l'espace interfoliaire est vide ou anhydre comme les kaolinites. Dans le cas des illites, l'engagement des ions  $K^+$  dans les cavités ditrigonales des couches siliciques en vis-à-vis interdit tout glissement ou séparation des feuillets.

### ⇒ Empilement semi-ordonné ou désordre translationnel

Un deuxième mode d'empilement envisageable est un arrangement semi-ordonné. Il s'agit d'un empilement dans lequel les feuillets successifs présentent des translations « semi-définies » c'est-à-dire que des fautes de translation existent. C'est le cas des vermiculites où les espaces interfeuillets sont hydratés et comme l'ont montré Suquet (1978) et de la Calle *et al.* (1988), où les différents feuillets empilés subissent des translations non aléatoires qui dépendent du taux d'hydratation. Les feuillets sont séparés par quelques molécules d'eau, l'épaisseur de la particule est variable et dépend du degré d'hydratation. Ils peuvent glisser les uns sur les autres.

### ⇒ Empilement désordonné (ou désordre turbostratique)

Dans ce cas d'empilement, les feuillets successifs présentent des fautes de rotation en même temps que des fautes de translation (cas des smectites). Un tel empilement est dit turbostratique. Il n'existe plus de périodicité rigoureuse dans le cristal et le réseau devient du type bidimensionnel. Le caractère tridimensionnel concerne uniquement le parallélisme des feuillets (plans 001) et la valeur constante de la distance qui les sépare (Pédro, 1994).

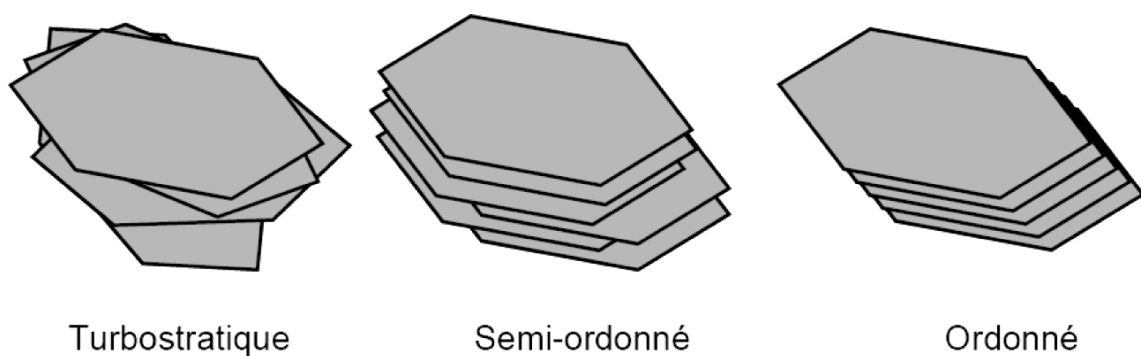


Figure II.7 : Les différents types d'empilement dans les argiles (Ferrage, 2004, d'après Pédro, 1994).

### II.1.2.3. Notion d'interstratifiés dans les phyllosilicates

A l'état naturel, il existe deux types de minéraux argileux :

(i) ceux qui sont constitués par un seul type de feuillet ou d'espace interfoliaire : on parle alors de phyllosilicates minéralogiquement homogènes. Ces matériaux constituent des systèmes « modèles » et leur étude permet d'établir des comportements idéaux.

(ii) ceux qui sont constitués par plusieurs types de feuillets : on parle alors de minéraux multicouches ou interstratifiés. Il s'agit d'édifices complexes constitués par la superposition de feuillets qui sont :

- ♦ soit de nature différente : mica-vermiculite, vermiculite-montmorillonite, illite-montmorillonite, etc...

- ♦ soit de même nature mais qui diffèrent par leurs remplissages interfoliaires : c'est le cas de la montmorillonite hydratée où l'espace interfoliaire peut contenir une, deux, trois ou quatre couches d'eau (Ben Rhaïem *et al.*, 1986).

- ♦ soit par la nature et le remplissage interfoliaire : illite-montmorillonite avec des feuillets de montmorillonite dans des états d'hydratation variables.

### II.1.2.4. Organisation des espaces poreux et type d'eau associée

L'organisation des matériaux argileux (du feuillet à l'assemblage d'agrégats) ne peut être interprétée que si l'organisation de l'espace poral est prise en considération. La porosité joue notamment un rôle fondamental dans le phénomène d'hydratation des argiles : c'est le chemin utilisé par l'eau pour se propager dans l'argile. La dimension, la forme de distribution des espaces poreux dépendent de la granulométrie du matériau argileux, de son caractère gonflant, du fluide interstitiel et des contraintes. Les variations de porosité sont dues à des modifications de charges (modifications des forces de cohésion), provoquées par les interactions entre la structure et les molécules d'eau, et imposent donc des modifications de taille de porosité. Touret *et al.* (1990) ont décrit l'existence de plusieurs types d'espace liés à l'organisation de la phase solide (figure II.8). Selon la porosité, on différencie différents types d'eau impliqués dans l'hydratation des argiles. Ils peuvent être analysés en termes de structure de l'eau : on passe d'une eau fortement structurée et liée aux surfaces à une eau dont les propriétés sont celles de l'eau liquide.

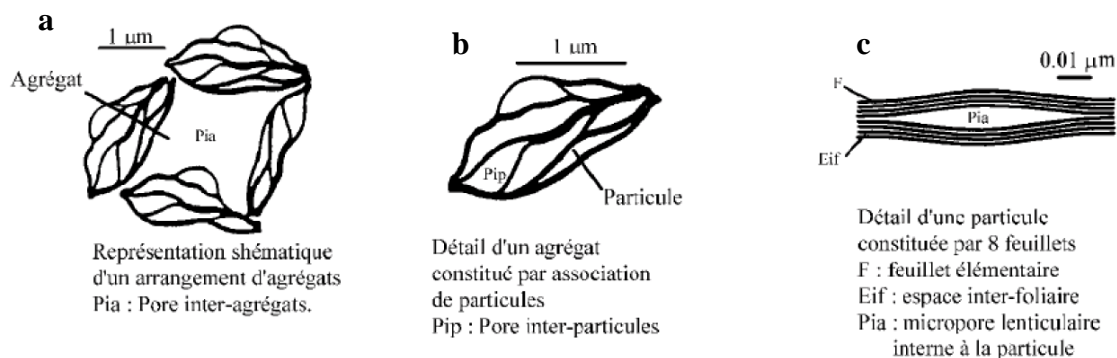


Figure II.8 : Les différents types d'espaces poreux (Touret *et al.*, 1990)

### ⇒ La porosité intra-particulaire

L'espace interfoliaire sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée et des cations échangeables. La particule a été définie comme correspondant à l'empilement de feuillets en grand nombre. Dans la particule, les feuillets doivent tous avoir une orientation sensiblement équivalente, mais une petite variation d'orientation peut créer un empilement non cohérent et donc créer un vide : c'est la porosité intraparticulaire. Cette porosité est due à l'empilement turbostratique des feuillets des argiles gonflantes défini précédemment.

L'eau associée est l'eau d'hydratation des feuillets située dans l'interfoliaire fortement liée au cation et aux surfaces (Delville, 1992 ; Pelletier, 1999 ; Marry, 2002 ; Rinnert, 2004). Cette eau présente une forte structuration due à la présence de charges dans l'espace interfoliaire (Fripiat *et al.*, 1982). Au-delà, l'eau interfoliaire présente un comportement assez différent des molécules d'eau interfoliaires fortement fixées aux surfaces interfoliaires et aux cations puisqu'elle se situe assez loin des charges cationiques ou anioniques. L'eau rentre une fois que les surfaces et les cations ont été totalement saturés en eau et est responsable du gonflement osmotique décrit plus tard.

Un autre type de mésopores peut également apparaître lors de la désorption d'eau : lorsque l'eau ne part pas en totalité ou si la structure subit des contraintes mécaniques, il peut apparaître des espacements vides qui ne seront pas résorbés à cause des contraintes exercées sur les feuillets et du fait de leur rigidité. Si les feuillets se referment avant le départ total de l'eau (à cause de la forme des pores par exemple), un pore rempli d'eau peut se créer. Pons (1980) et Ben Rhaïem *et al.* (1986) ont mis en évidence dans la montmorillonite l'existence de zones où les feuillets sont séparés par des distances de l'ordre de 3 à 4 nm. Cette porosité

provoque une faiblesse de la structure, puisque les liaisons sont affaiblies par la présence de l'eau et la distance résultante entre les feuillets et les cations. Ces zones correspondent à une porosité appelée porosité lenticulaire (figure II.8 (c)) en raison de leur forme allongée selon un plan parallèle aux feuillets. Cette porosité lenticulaire est également une porosité intraparticulaire qui peut faciliter le processus d'hydratation.

### ⇒ La porosité inter-particulaire

L'arrangement des particules qui forme l'agrégat induit un second type de porosité nommée porosité inter-particulaire. Elle est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées (Pusch, 1982) ; dans ce type d'espace la double couche (voir explication plus loin) peut se développer. Pour la porosité interparticulaire, la taille du pore formé est entre 2 et 50 nm (Touret, 1988).

De l'eau est située dans ces pores et est adsorbée sur la surface externe des particules (Ben Rhaiem *et al.*, 1986). Cette eau ne peut pas facilement être extraite de la smectite : il faut chauffer pour pouvoir enlever cette eau. C'est donc une eau qui est intimement liée à la smectite mais plus faiblement que les précédentes.

### ⇒ La porosité inter-agrégats

La porosité inter-agrégats correspond à l'analogue de la porosité interparticulaire : elle est formée par l'espace laissé libre par le rassemblement de plusieurs agrégats. La porosité inter-agrégat est généralement très proche de la porosité inter-particulaire. Quelques pores de taille plus importante peuvent cependant apparaître quand les agrégats sont éloignés les uns des autres.

L'eau qui se trouve dans cette macroporosité est souvent nommée « eau libre » (Gaboriau, 1991 ; Faisandier, 1997). Cette eau circule facilement entre les grains et son écoulement est gouverné par la loi de Darcy. Pour cette eau, les effets capillaires, Van der Waals et de surface sont généralement négligés et l'on retrouve les propriétés de l'eau liquide (Fripiat *et al.*, 1982). Cette eau est la première eau qui va partir lors du chauffage de l'argile.

### **II.1.3. Hydratation et gonflement des minéraux argileux**

#### **II.1.3.1. Interactions entre particules chargées dans une solution aqueuse**

Pour bien comprendre le comportement d'une argile en suspension aqueuse ainsi que l'interaction entre les particules argileuses, il est intéressant d'étudier de près les interactions entre les feuillets et les différents paramètres influant la stabilité colloïdale du système argile-eau. La stabilité des dispersions colloïdales dépend fortement de la charge électrique existant à l'interface entre la particule et le milieu liquide. Les particules argileuses présentant une charge négative sur leurs surfaces basales, le scénario « idéal », où les particules argileuses sont dispersées dans l'eau, semble évident. Dans ce cas, les particules se repoussent entre elles à cause des forces électrostatiques. Elles n'ont donc aucune tendance à s'agglomérer et, par conséquent, la suspension demeure stable. Cependant, la réalité est beaucoup plus complexe, le caractère stable ou instable des suspensions aqueuses d'argile étant lié à la nature des cations compensateurs et aux dimensions et interactions entre les « doubles couches électriques » existant autour de chaque particule.

Dans la littérature, la stabilité colloïdale des particules chargées se résume, en grande partie, à l'étude de la distribution des charges électriques sur les surfaces des particules argileuses hydratées (la double couche électrique) et à l'étude des différentes conditions de stabilité ou d'agrégation à travers la combinaison entre toutes les forces d'attraction et de répulsion dans le système (la théorie DLVO) (Luckham et Rossi, 1999). Avant d'aborder le gonflement proprement dit qui résulte de l'adsorption des molécules d'eau par les particules argileuses, nous allons rappeler les différentes lois décrivant les interactions qui se développent entre particules chargées dans un électrolyte.

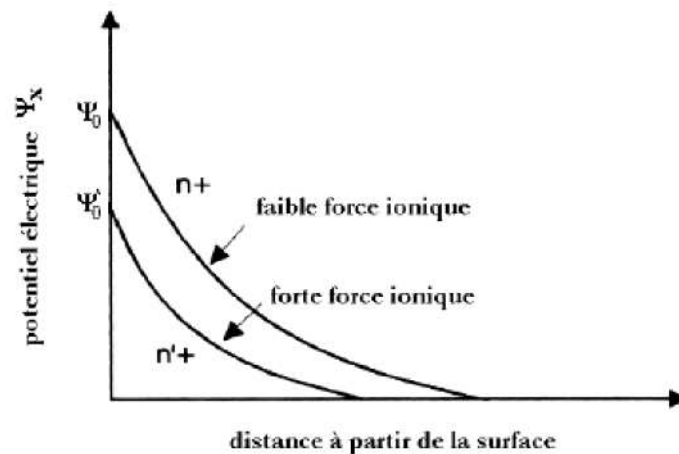
#### **⇒ Théorie de la double couche électrique**

Gouy (1910) et Chapman (1913) ont établi un premier modèle de la double couche. Selon leur modèle, la concentration en ions est extrêmement élevée à la surface, et décroît ensuite de manière exponentielle avec la distance pour devenir nulle à une distance infinie. Ce modèle fait l'hypothèse que les charges sont ponctuelles et qu'elles sont placées dans un milieu diélectrique homogène. Stern (1924) apporte une amélioration à cette description en tenant compte d'une quantité finie d'ions structurés à la surface du solide qui forme la couche dite de Stern entre la double couche et le feuillet. Au-delà de cette couche, la



distribution des charges obéit au modèle de Gouy-Chapman. La théorie de la double couche a ensuite été reprise par Klausner (1991) dans le cas de deux feuillets parallèles avec plusieurs hypothèses discutables. Quelque soit l'argile la double couche aurait la même épaisseur pour un même fluide, mais des mesures sur différents matériaux ont montré le contraire (Sposito, 1989).

Il est à noter que l'épaisseur de la couche électrique est régie principalement par la concentration en électrolyte de la solution et par la valence des ions présents. Plus la force ionique est élevée, plus la double couche sera comprimée. Ce phénomène est schématisé sur la figure II.9.



**Figure II.9 : Représentation schématisique de la chute du potentiel de surface  $\Psi_x$  et de la contraction de la double couche électrique, dues à une augmentation de la force ionique (Luckham et Rossi, 1999).**

La couche de liquide qui entoure la particule peut donc être modélisée sous la forme de deux couches : (i) La première couche correspond à la région la plus proche de la surface et comporte des ions solidement liés à cette dernière. Cette couche de cations immobiles liés à la surface est appelée couche de Stern. (ii) La seconde est plus mobile et présente une distribution ionique déterminée par les forces électriques mais aussi par les mouvements thermiques aléatoires (couche diffuse) (Güven et Pollastro, 1992 ; Luckham et Rossi, 1999).

La limite entre la couche de Stern et la couche est appelée plan externe de Helmholtz. Le plan qui suit est le plan de cisaillement ou encore plan de glissement (Güven et Pollastro, 1992 ; Besq, 2000). L'ensemble de la couche de Stern et la couche diffuse constitue la double couche électrique de la particule en suspension. La concentration en ions positifs est donc importante au voisinage de la surface et décroît progressivement lorsqu'on s'éloigne de

la particule. Au voisinage de la surface, il y a également un déficit en anions, repoussés de la surface par les forces électrostatiques. Cette différence de concentration entre anions et cations va créer un potentiel électrique. Nous avons représenté schématiquement l'évolution de la concentration en ions, et celle du potentiel électrique ( $\Psi_x$ ), en fonction de la distance à la surface de la particule sur la figure II.10.

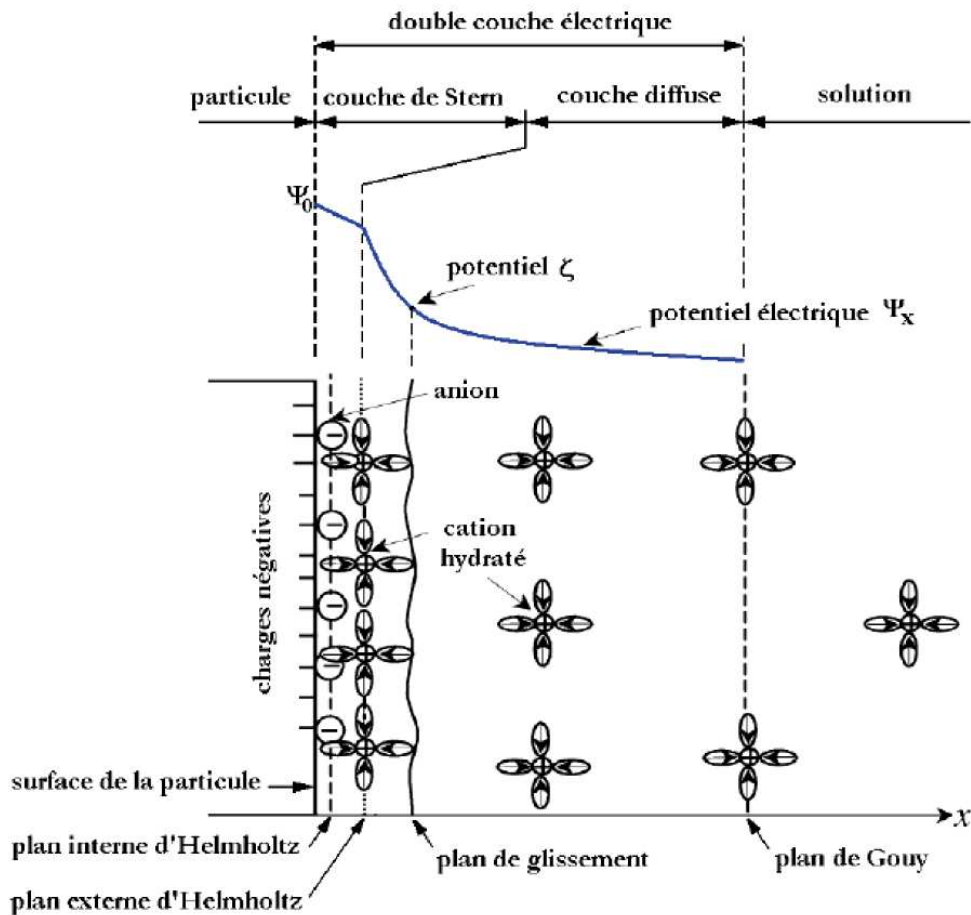


Figure II.10 : Schématisation de la structure multicouche de l'interface eau-argile. La double couche électrique et l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule (suivant Güven et Pollastro, 1992 et Li *et al.*, 2003).

### ⇒ La théorie DLVO

C'est à partir de ce modèle de la double couche diffuse que la théorie DLVO du nom de ses précurseurs Derjaguin et Landau (1941) d'une part et Verwey et Overbeek (1948) d'autre part, a été établie. Cette théorie permet d'expliquer la stabilité des suspensions colloïdales des particules chargées. Elle consiste à sommer l'énergie d'interaction répulsive due aux doubles couches électriques, et l'énergie d'interaction attractive due aux forces de Van der Waals. Contrairement à l'énergie d'attraction de Van der Waals qui reste constante

en fonction de la charge ionique du milieu, l'énergie répulsive de double couche varie, en raison de la contraction de la double couche en présence d'une force ionique élevée. Lorsque la force ionique augmente, la répulsion de double couche diminue pouvant entraîner l'agrégation ou la coagulation des particules.

Sur la figure II.11, on distingue trois cas de stabilités suivant l'intensité des forces ioniques : (i) Pour de faibles forces ioniques (cas A) et pour un potentiel de surface élevé, le potentiel répulsif est supérieur au potentiel attractif. Les particules se repoussent mutuellement et la suspension est dans un état de dispersion stable. Plus le maximum primaire  $\Psi_{\max}$  est élevé, plus la suspension est stable. (ii) Pour des forces ioniques modérées (cas B), la courbe présente un maximum primaire  $\Psi_{\max}$  et un maximum secondaire  $\Psi_{\sec}$ . Lorsque les particules sont localisées dans ce minimum secondaire, elles sont en équilibre et sont floculées. L'état de floculation est réversible lorsque le minimum secondaire n'est pas très profond :  $(-\Psi_{\sec}/k_B T) \approx 1$ . Par contre, si  $(-\Psi_{\sec}/k_B T) > 20$ , le minimum secondaire est beaucoup plus profond et la suspension est fortement floculée. (iii) Pour des forces ioniques élevées (cas C), la courbe ne présente plus de maximum. Les particules floculent très rapidement et de façon irréversible. La distance entre particules correspond alors au minimum primaire  $\Psi_{\min}$ . La suspension est dans un état de coagulation.

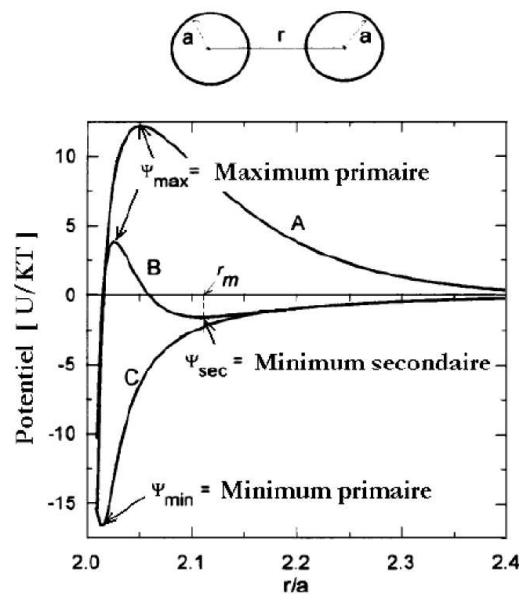


Figure II.11 : Schématisation de l'évolution du potentiel d'interaction en fonction de la distance interparticulaire pour des dispersions : stable (A), floculé (B) et coagulé (C) (Yang *et al.*, 1997)

### II.1.3.2. Mécanismes du gonflement

De part la diversité des matériaux argileux et des interactions entre les surfaces minérales chargées, les cations échangeables et les molécules d'eau, la description du gonflement a fait l'objet de nombreuses études (Bradley *et al.*, 1937 ; Méring, 1946 ; Norrish, 1954 ; Bihannic, 1998 ; Ferrage, 2004 ; Salles, 2006).

#### ⇒ Le gonflement cristallin

Le gonflement cristallin correspond à la pénétration de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire et à la formation d'états hydratés existant sur des domaines précis de pression relative. A l'état sec, la cohésion des empilements de feuillets résulte d'un équilibre entre forces d'attraction de Van der Waals et forces électrostatiques entre les feuillets chargés et les cations. En présence d'eau, l'énergie d'hydratation des cations permet à l'eau de rompre cet équilibre en provoquant l'écartement des feuillets et de pénétrer dans l'espace interlamellaire. Chaque palier représente un état d'hydratation de l'espace interfoliaire : état sec, état hydraté à 1, 2 ou 3 couches d'eau (figure II.12).

Cette ouverture des espaces lamellaires dépend fortement de la cohésion entre feuillets qui est influencée à la fois par la localisation et la densité de charge, la taille et la valence des cations compensateurs. Ceci explique les comportements très variés des minéraux argileux vis-à-vis de l'eau. Ainsi, on définit classiquement, sur un diffractogramme de rayons X, que pour des états dans lesquels des feuillets déshydratés (feuillets 0W) prédominent, la distance basale est comprise entre ~0,96 et 1,01 nm, voisine de 1,23-1,27 nm pour les feuillets monohydratés ou « monocouches » (1W), proche de ~1,51-1,58 nm pour les feuillets bi-hydratés ou « bicouches » (2W), autour de ~1,80-1,85 nm pour les feuillets ayant trois couches de molécules d'eau (3W) et jusqu'à ~2,16 nm pour les feuillets ayant quatre couches de molécules d'eau (4W).

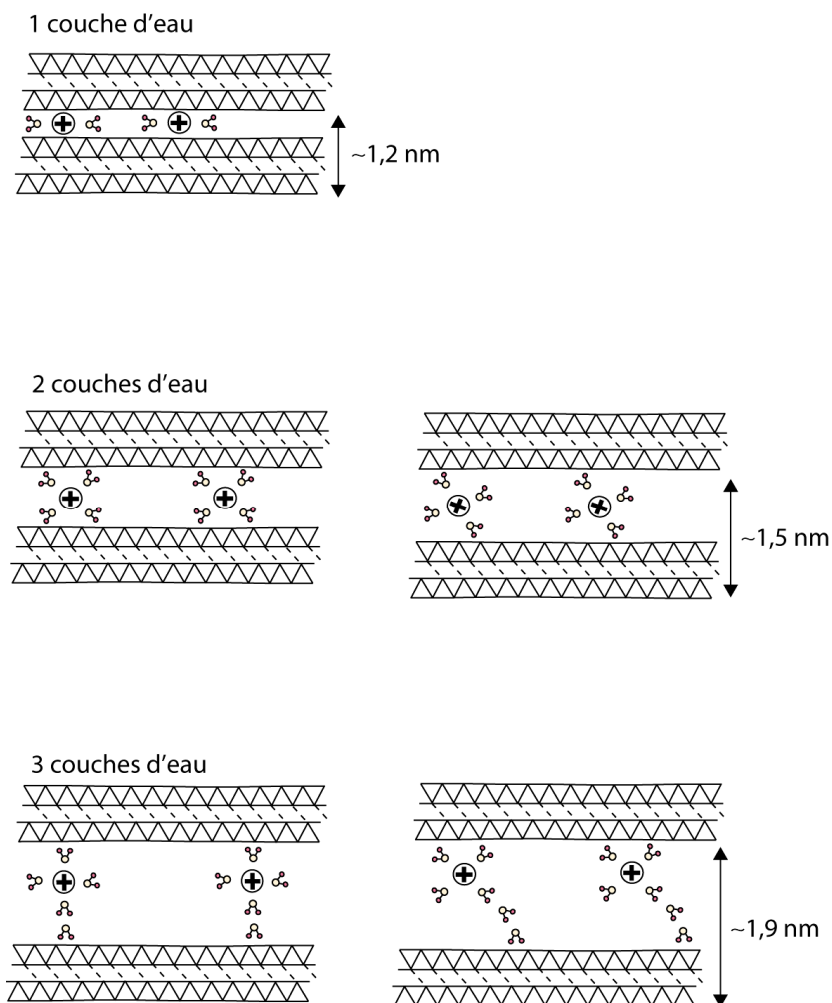


Figure II.12 : Schématisation de l'hydratation des argiles au niveau de l'espace interfoliaire de 1 à 3 couches d'eau.

### ⇒ Le gonflement osmotique

Cette seconde étape du gonflement intervient pour des teneurs en eau plus élevées. Lorsque plus de 4 molécules d'eau sont présentes dans l'espace interfoliaire, les feuillets sont séparés par des distances supérieures ou égales à 2,1 nm. La cohésion entre feuillets est diminuée, le solvant pénètre dans l'espace interlamellaire, en entraînant un écartement de ces feuillets. Dans ce domaine de gonflement, les feuillets sont séparés par des distances plus larges qui varient maintenant de manière continue. Ce type de gonflement est attribué par Norrish et Raussel-Colom (1963) au développement de la double-couche diffuse.

### ⇒ Le gonflement, un phénomène continu

La distinction entre gonflements cristallin et osmotique résulte d'une part des techniques d'investigations qui sont différentes pour mettre en évidence ces deux types de

gonflement. D'autre part le gonflement cristallin s'observe plutôt à l'échelle microscopique, alors que le gonflement osmotique principalement à l'échelle macroscopique.

Macroscopiquement, l'état de l'échantillon évolue peu au cours des premiers stades de l'hydratation (prise d'eau faible, peu de variation de volume). Au cours du gonflement osmotique, les modifications sont beaucoup plus spectaculaires : prise d'eau importante, s'accompagnant de fortes variations de volume et de changement d'état de l'échantillon, qui peut passer du solide hydraté au gel, puis à la suspension (sol).

Microscopiquement, une différence importante entre les deux types de gonflement est la distance d'interaction. Dans le cas du gonflement cristallin, les feuillets sont séparés par moins de 2 nm, ce sont les interactions à courte portée qui dominent. Dans le cas du gonflement osmotique, les distances sont en général plus larges.

Pour les deux types de gonflement, le rôle du cation échangeable est primordial : c'est l'hydratation de ce cation qui entraîne l'ouverture des feuillets dans le domaine du gonflement cristallin, et c'est également de la répartition de ces cations autour des feuillets chargés que dépend le développement de la pression osmotique.

### **II.1.3.3. Les différents états d'hydratation**

Deux cas sont différenciés : l'état déshydraté et celui hydraté. Le stockage amènera plutôt une hydratation des argiles dans le sens état sec-état hydraté. Les mécanismes d'hydratation, notamment dans le contexte de stockage des déchets nucléaires, ont fait l'objet de plusieurs études (Ferrage, 2004 ; Salles, 2006).

#### **⇒ L'état déshydraté**

L'état déshydraté ou faiblement hydraté constitue le point de départ de l'hydratation. Il est nécessaire de bien définir cet état, pour déterminer ensuite les propriétés de l'état hydraté. L'état déshydraté correspond à un taux d'hydratation proche de zéro (ou théoriquement à une pression relative de  $P/P_0=0$ ), l'argile est dans un état tel qu'il est impossible de revenir facilement à un état hydraté sans modifier fortement sa structure (Tessier, 1984 ; Laird, 1996 ; Raynal *et al.*, 1999).

Une diminution des différentes porosités est également probable (Tessier, 1984). A cet état déshydraté correspond un espacement interfoliaire minimum, puisque toute l'eau interfoliaire est partie. Dans la localisation des cations à l'état déshydraté une distinction peut être faite entre les argiles homoioniques et les argiles contenant plusieurs cations. Pour

les argiles homoioniques, à l'état déshydraté, le cation monovalent se place dans ou proche du site hexagonal, en fonction de la taille du cation considéré (Calvet, 1972). Il est classique de considérer que, pour les alcalins, les seuls cations qui peuvent réellement rentrer dans le site hexagonal sont les cations Li et Na. Le cation K possède une taille qui lui permet de rentrer partiellement (mais presque totalement) dans la cavité. Par contre, les autres cations (Rb et Cs pour les alcalins) sont trop gros pour pouvoir rentrer dans le site d'accueil. Il résulte de ces empilements que les feuillets peuvent se fermer totalement pour les cations Li et Na et ces cations peuvent légèrement bouger dans les sites hexagonaux. Les feuillets sont presque totalement fermés avec le cation K et les feuillets sont alors tangents et l'ensemble est figé. Pour les cations plus gros, les feuillets ne peuvent pas se toucher. Cette description en taille de cations permet d'expliquer les mesures d'espacement interfoliaires réalisées par diffraction des rayons X. Pour les cations divalents, le positionnement est plus complexe. En effet, si on compare les cations en fonction de leur rayon, on obtient le classement suivant :  $\text{Li}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$  (Huheey *et al.*, 1998). Ce classement nous conduit à penser que les cations divalents, de taille plus petite que le potassium, peuvent s'insérer dans les cavités hexagonales. Le cas de l'ammonium est traité dans le chapitre IV.

### ⇒ Description du processus d'hydratation et de dispersion

Les études par diffraction des rayons X des minéraux hydratés sous pression relative d'eau contrôlée montrent l'existence successive, sur des plages plus ou moins larges de pression relative, d'hydrates homogènes (caractérisés par une série rationnelle de raies  $d_{001}$ ) à une, deux ou plusieurs couches d'eau interfoliaire (figure II.12) pour des pressions relatives d'eau croissantes (Bradley *et al.*, 1937 ; Glaeser et Mering, 1968). Le mécanisme d'hydratation a largement été décrit par Bérend qui a utilisé les résultats des isothermes d'adsorption d'eau, les résultats de diffraction des rayons X réalisée à humidité contrôlée et les résultats d'immersion (Mooney *et al.*, 1952 ; Norrish, 1954 ; Fripiat *et al.*, 1965, 1982 ; Calvet, 1972 ; Prost, 1975 ; Kehres, 1983 ; Ben Brahim, 1985 ; Ben Brahim *et al.*, 1986 ; Bérend, 1991 ; Bérend *et al.*, 1995).

Les équilibres entre les forces répulsives des feuillets 2 : 1 et les forces attractives dues à la présence d'un cation interfoliaire ont conduit à établir des modèles pour prédire l'épaisseur d'équilibre de l'interfoliaire (Norrish, 1954 ; Van Olphen, 1964 ; Laird, 1996,

1999). Les propriétés d'hydratation, de gonflement et de dispersion n'existent que parce que l'énergie de cohésion interfoliaire est suffisamment faible pour les molécules d'eau puissent pénétrer entre les feuillets. Expérimentalement les résultats de DRX montrent une augmentation par paliers de la distance interfoliaire (Ben Brahim, 1985 ; Calvet, 1972 ; Kehres, 1983 ; Faisandier, 1997 ; Ferrage, 2004).

L'ordre de l'hydratation retenu par Bérend *et al.* (1991, 1995) est : hydratation des surfaces externes, hydratation des surfaces internes ou interfoliaires (à 1 couche d'eau, puis à 2 couches d'eau le cas échéant), puis le remplissage des autres porosités par condensation capillaire. Lors de l'hydratation interfoliaire, en adsorption ou en désorption, le gonflement du système à 1 couche ou 2 couches d'eau fait intervenir deux phases successives : une variation rapide de la distance  $d_{001}$  en fonction de la pression partielle (qui correspond à une ouverture rapide des feuillets) puis une variation plus lente du paramètre cristallographique (qui correspond à une phase de remplissage des feuillets). Cette différence suggère l'existence d'une phase d'ouverture des feuillets, puis une organisation des molécules d'eau. Il n'existe pas d'état d'hydratation totalement homogène, mais seulement une majorité d'un état donné (Ferrage, 2004). Le plus souvent, on observe des états interstratifiés entre ces différents états homogènes (Bradley *et al.*, 1937 ; Méring, 1946 ; Pons, 1980 ; Ben Rhaïem *et al.*, 1986 ; Bérend, 1991 ; Gaboriau, 1991). A ce stade des faibles états d'hydratation, entre 1 et 4 couches d'eau interfoliaires, le minéral reste dans un état que Pons *et al.* (1981) et Ben Rhaïem *et al.* (1986) qualifient de solide hydraté.

L'aptitude d'un phyllosilicate à s'hydrater se résume dans la concurrence entre : (i) l'énergie d'attraction des molécules d'eau qui se traduit par la somme des interactions eau-cations, eau-eau et eau-feuillets et (ii) l'énergie de cohésion interfeuillets qui dépend des cations interfoliaires, de l'origine de la charge du feuillet et du mode d'empilement des feuillets. La séquence complète d'hydratation a été résumée et schématisée par Salles (2006). Cette schématisation pour les états d'hydratation supérieurs à 20% d'humidité relative est représentée figure II.13.



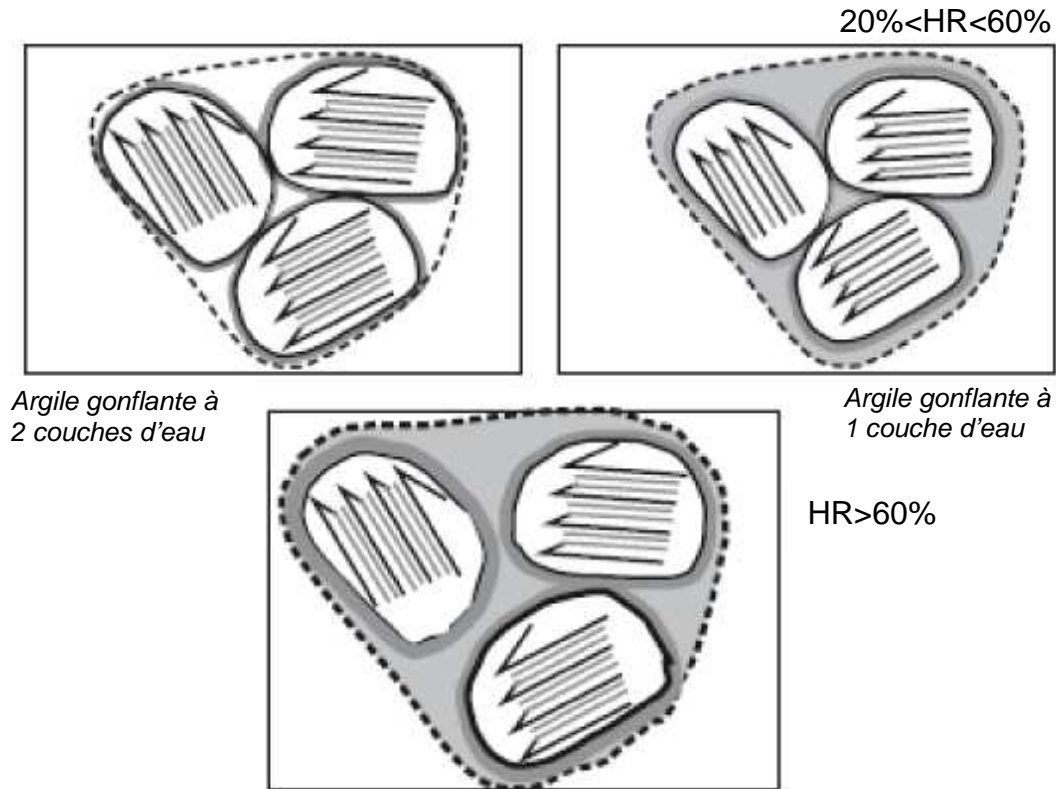


Figure II.13 : Séquence du gonflement des smectites pour des hydratations relatives supérieures à 20% (Salles, 2006)

### ⇒ Facteurs influençant l'hydratation

Les facteurs qui conditionnent le processus d'hydratation des argiles sont :

- la nature et la structure de l'argile.

La kaolinite et la chlorite s'hydrate assez peu en quantité, contrairement aux smectites qui peuvent s'hydrater de manière conséquente. La nature de l'argile et donc la présence de cations compensateurs dans l'espace interfoliaire est une condition nécessaire à l'hydratation.

- la nature et la charge du cation compensateur.

Hendricks *et al.* (1940) se sont les premiers intéressés à préciser le rôle des cations échangeables sur le début de l'hydratation. Il ressort des nombreuses études ultérieures (Méring et Glaeser, 1954 ; Norrish, 1954 ; Besson, 1980 ; Pons *et al.*, 1981 ; Ben Rhaiem *et al.*, 1986 ; Touret *et al.*, 1990 ; Faisandier, 1997) dont certains résultats ont déjà été évoqués précédemment. Chaque cation est caractérisé par son énergie d'hydratation ; plus cette énergie est élevée et plus l'ouverture des feuillets est facile. Le gonflement des argiles à l'hydratation peut être relié aux cations en classant ces derniers par valeur décroissante de leur énergie d'hydratation. Norrish (1954) a obtenu le classement suivant pour la série des

alcalins et le calcium :  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ . Le passage à l'état deux couches se fait facilement ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ), difficilement ( $\text{K}^+$ ) ou ne se fait pas en fonction de l'énergie d'hydratation décroissante du cation. Les montmorillonites saturées par des cations à coordinence octaédrique ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) s'hydratent à deux couches d'eau dès les faibles pressions relatives. Un autre facteur à prendre en compte est la taille du cation. Le cation peut se placer en différents endroits de l'espace interfoliaire selon sa taille. Ainsi, le potassium reste logé dans les cavités hexagonales du feuillet tétraédrique et retarde l'hydratation de l'espace interfoliaire (Boek *et al.*, 1995).

- la nature et la position de la substitution

L'influence électrique de la substitution entre en jeu car elle influe sur la densité et la localisation des charges. Si la charge est tétraédrique (charge localisée à la surface), l'argile gonfle peu, si la charge est octaédrique (charge délocalisée), l'argile gonfle plus.

## II.2. Les contaminants

### II.2.1. Généralités sur les lixiviats

#### II.2.1.1. Définition et origine

La législation européenne définit le lixiviat comme « tout liquide filtrant par percolation des déchets mis en décharge et s'écoulant d'une décharge ou contenu dans celle-ci » (Art 2.(i) Directive européenne sur les décharges, adoptée le 27 avril 1999). Plus communément, le lixiviat provient de l'eau qui percole à travers les déchets en se chargeant bactériologiquement et chimiquement en substances minérales et organiques dissoutes ou en suspension.

La composition du lixiviat est fortement liée aux mécanismes physico-chimiques et biologiques se déroulant dans la décharge et cette composition dépend donc de l'âge de la décharge. Cinq phases physico-chimiques sont distinguées, elles correspondent à la décomposition des ordures ménagères (Gettinby, 1996) et à l'activité de différents microorganismes spécifiques.

La phase I est une phase préliminaire aérobie, de courte durée, pendant laquelle se produit l'hydrolyse de la matière organique. Elle correspond à la mise en place de déchets et est réalisée en milieu neutre. Cette phase dure de quelques jours à quelques semaines.

La phase II est une phase de transition. Il s'agit d'une phase d'acidogénèse avec formation d'acides carboxyliques et d'acides gras volatils (AGV) au cours de laquelle les conditions aérobies évoluent vers des conditions anaérobies. Ces acides peuvent représenter jusqu'à 95% du carbone organique total du lixiviat (Harmsen, 1983). Cette phase se caractérise par une chute du potentiel d'oxydo-réduction (le milieu devient réducteur) et une augmentation de la demande chimique en oxygène (DCO). Pendant cette phase, la dissolution partielle des phases minérales augmente et charge les eaux en grande quantité d'ions majeurs et de métaux lourds.

La phase III est une phase dite anaérobie ou acétogénique. Elle est caractérisée par la présence de bactéries dites acétogènes qui hydrolysent et transforment la matière organique par fermentation, produisant des molécules simples solubles (acides gras, ammoniacque). Elle correspond à une fermentation acide avec production, entre autres, d'acide acétique et d'hydrogène. Les lixiviats produits durant cette période possèdent de fortes valeurs en demande biochimique en oxygène (DBO) et un faible pH. La charge organique du lixiviat est alors très élevée.

Durant la transition de la phase III à la phase IV, l'établissement progressif de bactéries amène à une consommation des composés organiques solubles issus de la phase III.

La phase IV est une phase de fermentation méthanique dite méthanogénique et correspond à la phase de production de biogaz ( $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  essentiellement) qui se déroule dans des conditions très réductrices en concurrence avec la réduction des ions sulfates en ions sulfure. Bien que l'activité biologique soit au maximum de son activité lors de la phase IV, les lixiviats sont souvent qualifiés de « stabilisés ». Cependant, les produits du processus acétogénique continuent à être libérés. Pendant cette phase le pH augmente et le milieu devient basique. Cette phase peut durer plusieurs années (Ross, 1990).

La phase V est une phase de maturation finale, aussi appelée « phase de dégradation humique » (Flyhammar, 1998) ou phase nommée « sulphur oxydation » par Christensen et Kjeldsen (1989) qui présume du devenir des sulfures par oxydation à long terme. Cette phase, très peu décrite dans la littérature, correspond à la stabilisation des constituants de la décharge et à un ralentissement important des réactions biologiques et chimiques au sein des déchets.

Les différences dans la composition d'un lixiviat peut être aussi partiellement expliquée par un écoulement non uniforme des eaux qui percolent au sein de la décharge (Rosqvist, 1999). D'autres phénomènes peuvent intervenir sur la décharge mais à un niveau moindre. Ce sont notamment les conditions hydrodynamiques (volume d'eau infiltré, vitesse de percolation, système de drainage et d'évacuation du lixiviat) et les mécanismes physico-chimiques (en particulier les mécanismes de solubilisation, de complexation, d'oxydo-réduction et d'adsorption).

### II.2.1.2. Composition et devenir

Leur composition est difficile à déterminer car les sites de stockage constituent un réacteur complexe qui évolue spontanément. En effet, la composition des lixiviats dépend de plusieurs facteurs : la composition et la nature des déchets enfouis, le mode d'exploitation du site de stockage, l'épaisseur de la couche de déchets, le bilan hydrique, l'âge de la décharge, la nature de la couverture, etc...

Malgré la complexité de cet effluent, on peut distinguer quatre principaux types de constituants (Christensen *et al.*, 1994) :

- les ions minéraux majeurs ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ),
- les ions de métaux lourds ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ),
- les composés organiques xénobiotiques (phénols, composés aliphatiques chlorés, hydrocarbures aromatiques, pesticides, plastifiants...),
- la matière organique dissoute (carbone organique total : acides gras, acides organiques dissous, ...).

La gamme de valeurs des paramètres physico-chimiques globaux mesurés dans divers lixiviats et à différents stades de dégradation des déchets a été répertoriée par Christensen *et al.* (2001), récemment mis à jour par Öman et Junestedt (2008) (tableau II.2). La mesure de ces paramètres présente de grandes variations.

Tableau II.2 : Caractéristiques des lixiviats d'ordures ménagères (Christensen *et al.*, 2001 ; Öman et Junestedt, 2008)

	Paramètres	Valeurs limites
<b>Paramètres globaux de pollution</b>	pH	4,5-9
	Conductivité	2500-35000 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
	COD	30-29000 mg C.L <sup>-1</sup>
	DBO <sub>5</sub> *	20-57000 mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>
	DCO	140-152000 mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>
	Azote organique	14-2500 mg N.L <sup>-1</sup>
<b>Principaux ions (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	Phosphore total	0,1-23
	Chlorure	150-4500
	Sulfate	8-7750
	Carbonate	610-7320
	Sodium	70-7700
	Potassium	50-3700
	Ammonium (N)	50-2200
	Calcium	10-7200
	Magnesium	30-15000
	Fer	1-5
	Manganèse	0,03-1400
	Silicium	4-70

\* DBO<sub>5</sub> = demande biochimique en oxygène sur 5 jours

Certains paramètres sont communs à tous les lixiviats quel que soit le stade d'évolution des déchets (concentrations hautes en chlorure, sodium, potassium et forte alcalinité). La teneur élevée en sels correspond à la solubilisation de cations et d'anions présents dans les déchets ; l'alcalinité traduit, quant à elle, la dégradation du carbone organique ainsi que la dissolution des matières minérales. D'autres paramètres (matière organique, azote organique, matières en suspension, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) dépendent de la phase d'évolution de la décharge et leurs concentrations sont généralement plus élevées dans les premières phases. Ces paramètres traduisent la forte bioactivité de la masse de déchets et son passage aux conditions anaérobies strictes. Au cours du processus de stabilisation de la décharge, on observe : i) une augmentation du pH liée à l'évolution du milieu qui devient très réducteur (fin des phases d'acidogenèse et d'acétogenèse), ii) une diminution de la charge en matière organique du lixiviat due à la fin de la phase de production d'acides gras volatils. Celle-ci devient plus stable et moins biodégradable, le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO diminue et on constate une augmentation de la proportion des molécules de forte masse molaire, de type acides humiques et fulviques. La comparaison des paramètres physico-chimiques

globaux a conduit Millot (1986) et Ramade (1998) à proposer une classification des lixiviats selon l'âge de la décharge (tableau II.3).

Si des traitements biologiques permettent d'abattre la charge organique des lixiviats jeunes (lagunage aéré, boues activées, procédés à cultures fixées...), les traitements physico-chimiques sont souvent préférés sur des lixiviats anciens (coagulation-floculation, précipitation à la chaux, oxydation, procédés membranaires...).

**Tableau II.3 : Comparaison des lixiviats selon l'âge de la décharge (Millot, 1986 ; Ramade, 1998)**

	<b>Lixiviats jeunes</b>	<b>Lixiviats intermédiaires</b>	<b>Lixiviats stabilisés</b>
<b>Age de la décharge</b>	< à 5 ans	5 à 10 ans	> 10 ans
<b>pH</b>	< 7	≈ 7	> 7
<b>DCO (gO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>)</b>	> 20	3 à 15	< 2
<b>Biodégradabilité (DBO<sub>5</sub>/DCO)</b>	Moyenne, > 0,3	Assez faible, 0,1 à 0,3	Très faible, < 0,1
<b>Concentration en acides organiques</b>	Forte, > 80 % du COD	Moyenne, 20 à 30 % du COD	nulle
<b>Charge organique</b>	Prédominance des acides gras volatils	Réduction des acides gras volatils	Prédominance des macromolécules

Dans l'objectif de prévoir la période d'exploitation active définie comme la période pendant laquelle il faut traiter, surveiller et entretenir le site, des simulations de la qualité du lixiviat ont été envisagées. Cependant il est impossible d'établir des modèles prédictifs fiables et généralisables étant donné la grande variabilité des facteurs qui peuvent contribuer à l'évolution de la composition des lixiviats.

Des auteurs proposent donc de mesurer les paramètres globaux représentatifs du lixiviat et d'extrapoler la composition du lixiviat. Kruempelbeck et Ehrig (1999) ont présenté une étude statistique de l'évolution des paramètres globaux de lixiviats dans le temps. Le principal intérêt de ce travail est de regrouper les résultats d'un grand nombre de sites (50), sur des durées importantes (20 ans). Malgré la très large gamme de valeurs, provenant de différents modes d'exploitation et de différents types de déchets enfouis, ils observent une diminution rapide de la charge organique moyenne du lixiviat entre les années 1-5 et les années 6-10. Cette diminution est expliquée par la fin de la phase d'acidogenèse. En revanche, la concentration en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> présente un comportement différent puisque sa concentration est maximale au cours des périodes 6-10 et 11-20 ans après la fin de l'exploitation, ce qui est dû à la lenteur des processus de minéralisation de l'azote.

Plusieurs auteurs ont essayé d'estimer, en extrapolant, le potentiel d'émission future. Différentes prévisions mettent en évidence que le lixiviat reste concentré en éléments polluants de nombreuses années après la fin d'exploitation du site (Belevi et Baccini, 1989 ; Kruse, 1994 ; Leikam et Stegmann, 1996 ; Kruempelbeck et Ehrig, 1999).

Le devenir des polluants organiques est sous la dépendance des propriétés spécifiques du milieu et de leurs propriétés physico-chimiques.

1. Solubilité dans l'eau
2. Constante d'acidité
3. Coefficient de partage octanol-eau
4. Coefficient de partage air-eau
5. Période de demi-vie dans différents milieux et en particulier dans les sols.

En fonction de ces propriétés, tous les constituants d'un lixiviat ne sont pas susceptibles de migrer de la même manière, ni dans les mêmes proportions. Différents phénomènes peuvent intervenir :

- l'adsorption au sens large, qui est le fait avec des constituants solides du sol et qui constituera la majeure partie de notre étude.

- la lixiviation, aussi appelée lessivage, qui se produit lorsque les composés organiques sont entraînés par des solutions sous forme de solutés en fonction de leur solubilité (ADEME, 1995)

- la volatilisation qui est un mécanisme important de perte de polluants organiques. Ce phénomène est cependant en compétition avec l'adsorption des composés sur les constituants du déchet solide et avec la solubilité dans la phase aqueuse.

- les phénomènes de dégradation biologique ou abiotique qui peuvent se dérouler.

L'évolution de la température est rarement mesurée *in situ*. Cependant elle est estimée autour de 40°C en fond de site avec un palier qui peut atteindre plus de 50°C lors de la phase anaérobie (Bordier, 1994) .

### **II.2.1.3. Remarques et incertitudes**

Les auteurs qui présentent des résultats de mesures *in situ* décrivent rarement le protocole d'échantillonnage (en particulier, la durée de contact avec l'air). De plus, le lixiviat n'est pas homogénéisé à l'intérieur de la décharge, c'est pourquoi il faut multiplier la

localisation des points d'échantillonnage. On peut donc supposer que l'incertitude sur les concentrations en composés volatiles est très grande.

Certaines mesures de concentration quasi nulle en composés organiques ne signifient pas qu'ils sont « absents » de la décharge. D'autre part le fait que les prélèvements de lixiviats ne montrent pas des concentrations très importantes en composés organiques volatils (COV) signifie qu'il y a eu perte (volatilisation, dégradation) mais ne prouve pas que tout a été consommé.

Le fait d'étudier le comportement des composés organiques volatils tels que le dichlorométhane peut-être controversé car on suppose d'ordinaire que ceux-ci se volatilisent et disparaissent des lixiviats. Pourtant des mesures in situ révèlent la présence de ces composés volatils dans les lixiviats (Kjeldsen *et al.*, 2002 ; Öman et Junestedt, 2008). Le problème posé actuellement est que l'on ne connaît pas exactement ce que représentent les COV dans un site fermé. On pense parfois que les COV ne sont pas représentatifs car ils s'atténuent au cours du temps, en particulier par un processus biochimique. Pourtant les travaux de Kromann *et al.* (1995) montrent que les propriétés de dégradation établies pour ces composés, dans un milieu donné, ne sont applicables que dans les conditions de ce milieu. On peut par exemple se poser les problèmes des conditions anaérobies et du rôle de la température. Certains auteurs (Krug et Ham, 1997) n'ont d'ailleurs trouvé aucune diminution nette de la quantité de COV dans des sites anciens, sans pouvoir toutefois certifier des conditions de prélèvement in situ.

## **II.2.2. Choix des contaminants étudiés**

### **II.2.2.1. Quelques généralités**

Pour déterminer expérimentalement et évaluer les effets de molécules organiques sur la performance de la barrière argileuse, Yong *et al.* (1992) ont classé les solutions en fonction des propriétés physico-chimiques des liquides vis-à-vis de leurs interactions avec l'argile de la barrière. Ces propriétés incluent l'acidité, la basicité, la polarité, et les paramètres de solubilité des composants organiques. Ces groupes de composants organiques incluent :



### ⇒ **Les acides**

Ce groupe inclut les acides organiques et les composés organiques avec un groupe fonctionnel acide du type phénol ou acide carboxylique. La capacité à libérer des protons d'un acide de Brönsted donne à ce liquide un fort potentiel pour réagir avec la barrière argileuse et dissoudre certains de ces composants. Les acides organiques liquides dans les centres de stockage sont principalement issus de la décomposition anaérobie. Les acides retrouvés sont notamment les acides acétique, propanoïque, butyrique, isobutyrique et lactique. La décomposition anaérobie produit des dérivés d'acides carboxyliques issus des autres liquides organiques placés dans le centre de stockage.

### ⇒ **Les bases**

Les bases organiques de Brönsted peuvent être liquides et sont utilisées dans des solvants dans de nombreuses industries. Si les bases organiques sont d'assez fortes accepteuses de protons elles vont pouvoir dissoudre les composants de la barrière argileuse.

### ⇒ **Les liquides organiques neutres polaires**

Les liquides organiques neutres polaires sont constitués par des molécules qui ont une distribution asymétrique de densité d'électrons, ce qui leur procure de forts moments dipolaires, indicateurs du caractère polaire. Les exemples de tels composés polaires sont les alcools, les aldéhydes, les cétones ou les glycols.

### ⇒ **Les liquides organiques neutres non-polaires**

Les liquides organiques neutres non-polaires peuvent tout de même posséder un petit moment dipolaire. Ces liquides ont une faible solubilité dans l'eau et une faible polarité. Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques sont des exemples de liquides organiques non-polaires.

#### **II.2.2.2. Le choix du cation ammonium**

L'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) constitue un cation majeur présent dans les lixiviats. Comme il a déjà été noté auparavant, la concentration en ammonium présent dans les lixiviats augmente graduellement après la fin de l'exploitation à cause de la lenteur des processus de minéralisation de l'azote et est maximum après plusieurs années. Pendant la phase acide, les concentrations de la plupart des ions majeurs sont les plus élevées et elles chutent ensuite

pendant la phase de méthanogénèse. Au contraire, la concentration en ammonium déjà élevée n'a pas tendance à diminuer avec le vieillissement de la décharge. Trabelsi *et al.* (2000) ont notamment montré la forte diminution du rapport C/N dans les lixiviats avec le temps. L'ammonium est principalement produit par la dégradation des protéines et son élimination ne peut se faire que par lessivage, car aucun processus de minéralisation (en  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{N}_2$ ) n'est possible pendant la phase de méthanogénèse. Les auteurs (Belevi et Baccini, 1989 ; Ehrig, 1990 ; Robinson, 1991 ; Dockhorn *et al.*, 1997 ; Christensen, 2001 ; Öman et Junestedt, 2008) sont unanimes pour mettre en évidence la forte concentration en ammonium dans le lixiviat. Koenig et Liu (1997) reportent même des concentrations record de 8400 mg/L dans des lixiviats de centre de stockage de Hong Kong. De plus, cette concentration reste élevée pendant des décennies. Notamment pour ces raisons, Kjeldsen (2002) l'a décrit comme le plus durable des polluants majeurs sur le long terme parmi les composés inorganiques majeurs. Des études ont estimé que l'émission d'azote sous plusieurs formes dans les lixiviats durait de nombreuses années après la fermeture du site. Leikam (1996) estime par exemple entre 120 et 450 ans les rejets d'azote au sein du lixiviat, Kruse (1994) à 815 ans et Kruempelbech et Ehrig (1999) à des centaines d'années. Öman et Junestedt (2008) ont de plus noté que malgré la présence occasionnelle d'autres composés nitrés dans les lixiviats (nitrate, nitrite ou composé organique nitrogéné), la plus grande fraction de l'azote présent est sous forme d'ammonium. Selon la nature du centre de stockage, Trabelsi *et al.* (2000) ont montré qu'entre 70 et 85% de l'azote total dans les lixiviats est sous forme d'ammonium.

De nombreuses études mettent en avant la nécessité de s'intéresser de près au traitement de l'ammonium. Chen *et al.* (1997) mentionnent déjà la diminution de la quantité d'azote comme la priorité dans le traitement des lixiviats. De plus, l'ammonium peut avoir un impact environnemental très néfaste en raison de sa toxicité. Il a notamment été reconnu comme l'un des contaminants majeurs des nappes phréatiques par l'Environment Agency (1996). Dans les réserves d'eau potable,  $\text{NH}_4^+$  peut réduire l'efficacité de la désinfection, conduire à la formation de nitrite ou encore provoquer des problèmes de goût et d'odeur (World Health Organization, 1993). L'ammonium est classé comme une substance de Liste II sur la Groundwater Directive (80/68/EEC) et sur la Dangerous Substances Directive (76/464/EEC). De plus, l'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ) est en équilibre chimique avec l'ammonium ( $\text{pK}_a=9,24$  à  $25^\circ\text{C}$ ) et a été défini comme très toxique pour les organismes aquatiques (US EPA 1984, 1989). L'ammoniaque a pour cette raison été reporté comme la cause première de

toxicité des centres de stockage dans des travaux précédents (Ernst *et al.*, 1994 ; Clément *et al.*, 1997).

Pour ces raisons, il est aussi intéressant de noter que de nombreux auteurs se sont intéressés à mettre au point des procédés pour diminuer cette forte concentration afin de réduire les risques de contamination. Les contaminants azotés peuvent ainsi être éliminés avec des méthodes physico-chimiques ou biologiques. Les traitements physico-chimiques les plus utilisés sont l'extraction d'ammonium et la précipitation chimique (Cheung *et al.*, 1997 ; Kurniawan *et al.*, 2006). D'un point de vue biologique, l'ammonium est traditionnellement extrait des centres de stockage des déchets par des systèmes conventionnels de nitrification autotrophique / dénitrification hétérotrophique (Horan *et al.*, 1997 ; Vives *et al.*, 2004 ; Laitinen *et al.*, 2006). Cependant, l'extraction par traitement biologique de l'azote présent dans les centres de stockage des déchets est difficile en raison de la grande concentration d'azote sous forme ammonium et de la faible biodégradabilité de la matière organique. Récemment, d'autres méthodes de nitrification ont également été développées (Van Dongen *et al.*, 2001 ; Ganigué *et al.*, 2007, Cabeza *et al.*, 2007). Les nitrites et les nitrates formés par nitrification aérobique du  $\text{NH}_4^+$  sont dégradés en azote ( $\text{N}_2$ ) sous conditions anaérobiques (Buss *et al.*, 2004).

L'ammonium peut interagir avec les argiles par échange d'ions et, de ce fait, avoir une influence sur leur texture et leur perméabilité (Gaucher *et al.*, 2006). La séquence de sélectivité de l'échange ionique par les smectites décrite par Stumm (1992) et Mc Bride (1994), puis reprise par Domenico et Schwartz (1998) et Malfoy (2003) montre la séquence suivante :  $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ . Parmi les cations monovalents, un échange naturel des autres monovalents présents dans l'espace interfoliaire est très facilement possible. De plus, Guyonnnet *et al.* (2005) ont mis en évidence que la préhydratation de l'argile avec un fluide semble favoriser l'accès des  $\text{NH}_4^+$  dans les sites d'échange pendant le contact avec les lixiviats. Le fond du site de stockage étant un milieu saturé, l'échange sera donc facilité. Pivato et Raga (2006) ont montré que l'adsorption d'ammonium dans les bentonites, compactées ou non, est grande et conseille l'utilisation de ce matériau dans le fond des sites de stockage pour limiter la pollution par l'ammonium.

Notre étude s'est portée sur le cation  $\text{NH}_4^+$  et plus particulièrement sur une argile totalement échangée avec l'ammonium. L'objectif du travail est de mieux comprendre et

appréhender les comportements de cette argile modèle en présence de molécules diverses. En effet un échange cationique naturel peut être envisagé entre les cations originellement présents dans la barrière argileuse (majoritairement le calcium, le sodium et le potassium) et l'ammonium.

Conscient de la diversité des cations présents dans les lixiviats et de la compétition qu'il va exister entre ces différentes espèces, il est évident que l'échange total avec les cations ammonium ne pourra pas être atteint dans les conditions naturelles. Cependant, pour mieux comprendre les mécanismes, il est préférable d'étudier une argile totalement échangée  $\text{NH}_4^+$ . Les échanges cationiques ont été réalisés avant de mettre l'argile en interaction avec les molécules organiques.

### **II.2.2.3. Les contaminants sélectionnés dans le travail de thèse**

Les lixiviats contiennent un grand nombre de composés et certains d'entre eux peuvent engendrer des problèmes de santé s'ils sont relargués dans le milieu environnemental (rivières, nappes phréatiques, sols cultivés). Pour des raisons pratiques et devant la très grande variabilité des lixiviats, il a fallu sélectionner des contaminants pour l'étude. Le sujet de la thèse est limité à l'étude des contaminants organiques. Afin d'envisager plus précisément l'influence des acides gras volatils et des acides carboxyliques à courtes chaînes sur la barrière ammoniée, notre étude s'est d'abord limitée à ces composés. Dans la réalité, cela correspond à simuler les interactions qui peuvent se produire dans les premières années dans les sites de stockage lorsque la présence d'acides carboxyliques est élevée (tableau II.3). Ensuite, une seconde partie est consacrée à l'étude de contaminants sélectionnés représentant les principales familles chimiques présentes au cours des différentes phases de l'évolution d'un lixiviat (tableau II.3). Ces molécules simples peuvent être présentes dès les premières années dans le lixiviat en raison des pollutions diverses mais peuvent également être considérées comme caractéristiques des macromolécules présentes dans les sites par la suite, en conséquence de la décomposition des déchets.

L'eau est initialement présente dans tous les déchets mais provient également de la percolation des eaux de pluie. Son passage peut entraîner des particules dissoutes (Rowe, 1995). Elle contribue à la décomposition (hydrolyse), et permet la présence de micro-

organismes. L'eau est le premier composé étudié et servira de témoin pour l'ensemble de nos études.

### ⇒ Les acides carboxyliques à courtes chaînes

La première partie de l'étude sera consacrée aux acides organiques à courtes chaînes. En raison de leur capacité à donner des ions hydrogènes aux substances basiques, la plupart des composés carboxyliques sont acides (acides faibles comparés aux acides inorganiques). Le groupe carboxyle (COOH), qui combine les groupes carbonyle et hydroxyle en une seule unité, est le groupement fonctionnel caractéristique des acides carboxyliques. La relative stabilité des groupes va de faible à modéré. Les différents types d'acides carboxyliques incluent :

- (1) les acides plus faibles qui sont des liquides avec une odeur déplaisante et qui sont miscibles dans l'eau (acides formique et acétique par exemple),
- (2) les acides plus forts qui se présentent sous forme solide ou similaire, et qui sont plus difficilement solubles (acides chloroacétique et oxalique par exemple).

Les caractéristiques de l'ensemble des acides étudiés sont rassemblées dans le tableau II.4.

**Tableau II.4 : Caractéristiques des acides carboxyliques étudiées et comparaison avec l'eau (Handbook of Chemistry).**

Composés	Formule	pKa	Densité	Masse molaire (g/mol)	Constante diélectrique $\epsilon$	Pression de vapeur 20°C (kPa)	Moment dipolaire $\mu$ (Debye)	Solubilité dans l'eau g/l à 20°C
Eau	H <sub>2</sub> O	15,74	1	18	80,3 (20°C)	2,3	1,85	-
Acide Acétique	CH <sub>3</sub> COOH	4,76	1,05 (liquide) 1,27 (solide)	60,1	6,1 (20°C)	1,54	1,74 (gazeux)	Soluble
Acide formique	HCOOH	3,74	1,22 g/mL (liquide)	46,0	57,9 (20°C)	4,40	1,41	Miscible
Acide chloroacétique	ClCH <sub>2</sub> COOH	2,87	1,40 g/mL 20°C	94,5	21,0 (20°C)	0,13 kPa à 43°C	-	85 g/100 mL (20°C)
Acide oxalique	HOOC-COOH	1,27 / 4,27	1,90	90,0	-	-	-	14,3 g/100 mL (25°C)

L'acide acétique est le principal composé produit pendant la décomposition anaérobie et est surtout produit au moment de la phase acétogénique de l'évolution des lixiviats. Il a été retrouvé en très grande quantité dans un grand nombre de centres de stockage et c'est le principal représentant des acides gras volatils. En plus de la décomposition anaérobie, l'acide acétique est un constituant important du vinaigre. Il s'agit aussi d'un réactif très utilisé dans l'industrie, notamment lors de synthèses organiques dans l'industrie pétrochimique ou comme additif alimentaire, en photographie, dans la fabrication de plastiques tel que le polyéthylène téréphtalate (PET) ou l'acétate de cellulose, utile à la production d'acétate de vinyle (peintures, adhésifs) et de solvants organiques. Il est classé Corrosif dans la classification UE. La demande mondiale d'acide acétique est d'environ 6,5 millions de tonnes par an (Mt/a).

L'acide formique ou acide méthanoïque est le plus simple des acides carboxyliques. Bien que rarement mentionné dans les analyses de lixiviats (en raison de la difficulté à l'identifier), l'acide formique est naturellement présent dans les sites de stockage, notamment comme produit final de dégradation. L'acide formique est utilisé dans les industries suivantes : textiles (teintures), traitement du cuir, insecticides, papeterie, laques, solvants, tannage, électroplaquage, fumigènes, miroirs.

L'acide chloroacétique ou acide chloroéthanique a la structure de l'acide acétique auquel on aurait substitué un atome d'hydrogène du groupe méthyle par des atomes de chlore. Il appartient à la famille des acides haloacétiques (AHA). Très rarement répertorié dans les analyses des lixiviats car rarement analysé, son étude est cependant importante. Les AHA peuvent par exemple être présents dans l'eau de boisson chlorée en tant que sous-produits chlorés de désinfection survenant lors de la réaction du chlore avec les matières organiques naturelles (MON). La présence en grande quantité de chlore et de MON dans les lixiviats des centres de stockage justifie son étude, notamment dans un rôle préventif. De plus, comme l'ensemble des autres AHA, l'acide chloroacétique est peu volatile (faible pression de vapeur), facilement soluble dans l'eau et assez stable.

L'acide oxalique est l'un des acides organiques les plus forts. Les anions de l'acide oxalique ainsi que les sels et les esters sont connus sous le nom d'oxalates. Les acides oxaliques et les oxalates sont des substances toxiques que l'on trouve dans de nombreuses plantes. De manière industrielle, il est notamment utilisé dans le traitement de surface des

métaux, dans le dérouillage et le polissage du marbre, comme agent de blanchiment. La décomposition de l'acide oxalique peut produire de l'acide formique et du dioxyde de carbone.

### ⇒ Les autres polluants organiques choisis

Dans les contaminants, la nature des groupes fonctionnels qui forment le composé va influencer les caractéristiques du composé, et sa capacité à se fixer sur les argiles. Par exemple, en fonction de leur place, les groupes fonctionnels vont influencer les caractéristiques des composés organiques et vont ainsi grandement contribuer dans la détermination des mécanismes d'accumulation, de persistance et du devenir de ces composés dans le sol.

Différents auteurs (Öman et Hynning, 1993; Gade *et al.*, 1996; Jensen et Christensen, 1999; Kjeldsen et Christophersen, 1999; Christensen *et al.*, 2001) se sont intéressés à détecter une série de 100 composés dans les sites de stockage. Ces études ont récemment été complétées par Öman et Junestedt (2008) qui ont analysé les lixiviats à partir de 400 paramètres et composés. Durin (1999) a choisi ses composés d'études à partir notamment des quantités produites annuellement à l'échelle mondiale, ce qui lui montrait le degré d'utilisation et donc lui suggérait l'abondance dans les déchets. C'est l'ensemble de ces travaux qui ont notamment permis un point de départ pour un échantillonnage limité et cohérent. Les molécules retenues ont été principalement choisies à partir de différents critères :

- leur présence dans les lixiviats,
- le caractère « simple » de la molécule, pour faciliter la compréhension des phénomènes de sorption et d'intercalation,
- la représentativité des différents groupes fonctionnels.

Le tableau II.5 qui suit présente les principales données physico-chimiques des molécules choisies.

Tableau II.5 : Caractéristiques principales des molécules organiques étudiées et comparaison avec l'eau

Composés	Famille	Formule	pKa	Densité 20 °C	Masse molaire (g/mol)	Constante diélectrique $\epsilon$	Pression de vapeur 20°C (kPa)	Moment dipolaire $\mu$ (Debye)	Solubilité dans l'eau (g/l à 20°C)
Eau		H <sub>2</sub> O	15,7	1,0000 (4 °C)	18,02	80,3 (20°C)	2,34	1,85	-
Acétonitrile	Nitrile	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	25	0,7874 (15 °C)	41,05	38,8 (20°C)	9,7	11,8	Soluble
Méthyl-tert-butyl- éther	Ether	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	-	0,7404	88,15	-	27	-	48 g.L <sup>-1</sup>
Dichlorométhane	Hydrocarbure aliphatique halogéné	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	1,3255	84,94	9,1 (20°C)	45,3	5,2	20 g.L <sup>-1</sup> 13 g.L <sup>-1</sup>
Benzène	Hydrocarbure aromatique	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	43	0,8787 (15 °C)	78,11	2,28 (20°C)	10	0	1,77 g.L <sup>-1</sup>
Phénol	Phénol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	9,9	1,071	94,11	4,3 (10°C)	0,05 (solution saturée)	-	70 g.L <sup>-1</sup>
Ethanol	Hydroxyle	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	16	0,789	46,07	24,3 (25°C)	5,9	1,69	Miscible
Acétone	Carbonyle	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	19,3	0,79	58,08	20,7 (25°C)	23,3	2,88	Soluble
Aniline	Amine aromatique	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	4,6	1,022	93,12	7,3 (20°C)	0,04	5,0	34 g.L <sup>-1</sup>
Formamide	Amide	CH <sub>3</sub> ON	-	1,1334	45,04	109 (20°C)	0,003	3,73	Soluble

L'acétonitrile est un nitrile aliphatique principalement utilisé comme solvant et comme matière première pour la synthèse de pesticides ou de produits pharmaceutiques et photographiques. C'est un des nitriles les plus stables à température ambiante.

Le méthyl-tert-butyl-éther (MTBE) est un éther principalement utilisé comme additif d'essence. La consommation globale est de l'ordre de 20 millions de tonnes par an. Certains modèles de distribution utilisés pour prévoir le comportement dans l'environnement du MTBE (Phalke *et al.*, 2000) montrent que ce composé devrait se trouver presque exclusivement dans l'atmosphère où il est assez rapidement dégradé. Cependant, sa très bonne solubilité dans l'eau fait qu'on le retrouve régulièrement dans les eaux potables où il constitue un polluant majeur. A noter que sa biodégradation peut notamment former des alcools tert-butyl ou de l'acétone (Steffan *et al.*, 1997).

Le dichlorométhane est un hydrocarbure aliphatique halogéné. Il est principalement utilisé comme solvant et notamment comme dégraissant. Le dichlorométhane est répertorié comme substance susceptible d'avoir des effets néfastes sur l'environnement (liste I Directive 74/464/CEE, 62). C'est un composé important que l'on trouve dans les centres de stockage des déchets avec des pics possibles de concentration de 3360 µg/L, ce qui représente jusqu'à 66 fois la tolérance pour une eau potable (Rowe, 1995). La dégradation



anaérobie du dichlorométhane est mal connue à l'heure actuelle (Christensen *et al.*, 1994) mais Rowe (1995) estime que la période de demi-vie est comprise entre deux et cinq ans, pour ses conditions d'étude. Il est à noter également que parmi les 21 composés aliphatiques volatils recherchés dans leurs travaux sur les lixiviats, Öman et Junestedt (2008) n'ont détecté que le dichlorométhane.

Le benzène est un hydrocarbure aromatique. De nombreuses utilisations sont recensées, telles que solvant industriel, synthèse de composés chimiques ou tout simplement sa présence dans l'essence.

Le phénol est la plus simple molécule de la famille des phénols. Les phénols sont des composés qui possèdent un groupement hydroxyle directement attaché à un cycle aromatique. En 2005, le phénol a été produit à hauteur de 8 800 000 tonnes dans le monde. Son utilisation se retrouve notamment dans l'industrie des matières premières, des fibres synthétiques, dans l'industrie pharmaceutique et dans la fabrication de détergents, pesticides, colorants...

L'éthanol est un représentant de la famille des alcools. Il est très largement utilisé comme intermédiaire de synthèse dans l'industrie chimique comme solvant. C'est aussi un désinfectant. L'éthanol est également un produit de la fermentation.

L'acétone est un représentant de la famille des carbonyles, et plus particulièrement des cétones. L'acétone est abondant lors de la phase acétogénique et peut être mesuré durant plusieurs années. Il est notamment utilisé dans les solvants ou les intermédiaires de synthèse.

L'aniline est une amine primaire aromatique dérivée du benzène, utilisée dans la teinture ou la fabrication chimique de caoutchouc, d'herbicides ou d'agents colorants.

Le formamide est un amide. En plus d'être utilisé dans diverses applications telles que la synthèse des vitamines, les colles ou le papier, la formamide peut également être produite suite à la réaction entre l'acide formique et l'ammoniaque sous l'action de la chaleur.

## II.3. Préambule aux interactions argile-molécule organique

Les réactions entre l'argile et les molécules organiques sont nombreuses. Nous présenterons donc dans ce court préambule uniquement les mécanismes de base. Le cas échéant, des éléments de bibliographie ciblés seront discutés lors des interprétations dans les chapitres qui suivent.

La sorption de molécules organiques par des minéraux argileux a été largement étudiée au cours des dernières décennies et les résultats ont été rapportés par de différents auteurs (voir, par exemple, Weiss, 1969 ; Mortland, 1970 ; Theng, 1974, 1979 ; Lagaly, 1981 ; Rausell-Colom et Serratosa, 1987 ; Yariv et Cross, 2002 ; Lagaly *et al.*, 2006). Les études sur les interactions entre l'argile et des molécules organiques ont d'abord principalement concerné des solutions pures ou très concentrées (Bradley, 1945 ; Mortland, 1970 ; Theng, 1974). Les travaux concernant les interactions avec des polluants organiques plus dilués dans l'eau sont plus récents, et moins développés. A partir des années 1980, des auteurs ont commencé à s'intéresser à l'utilisation d'argile modifiée comme barrières géochimiques en étudiant le pouvoir adsorbant de certains produits organiques toxiques (Mortland *et al.*, 1986 ; Boyd *et al.*, 1988).

Les interactions incluent les échanges de cations et l'adsorption de molécules polaire et non polaire. L'adsorption est le phénomène qui se déroule prioritairement, permettant la formation de liaisons par des interactions à longue et courte distance. Mais ensuite, en conséquence de cette adsorption, l'argile peut également subir diverses modifications, notamment :

- un changement des propriétés colloïdales des particules et un état du système qui évolue. Selon le type de composé organique et le rapport solide/solution, nous pouvons par exemple assister à une floculation des molécules dans certains cas, à la formation d'une suspension de type gel dans d'autres.
- un changement des propriétés d'adsorption de l'argile. En présence de cations inorganiques, l'argile a plutôt un caractère hydrophile. Le remplacement de cations inorganiques par des cations organiques diminue ce caractère hydrophile au profit d'un

comportement organophile, qui peut contribuer à l'adsorption complémentaire de molécules sur l'argile.

- une diminution des énergies d'activation de certaines réactions mettant en jeu les molécules adsorbées, favorisant leur déroulement. Dans ces conditions, l'argile va se comporter comme un catalyseur.

Cette adsorption peut se dérouler en surface des particules d'argile, sur les faces latérales ou encore dans l'espace interfoliaire. Dans la montmorillonite, la présence de cations interfoliaires favorise d'ailleurs les phénomènes d'intercalation. Les modes d'interaction entre les smectites et les molécules organiques sont complexes et de diverses natures. Plusieurs mécanismes d'adsorption ont été suggérés pour expliquer les liaisons : la formation de liaisons hydrogènes, l'échange de cations, les interactions ion-dipôle, avec ou sans formation de ponts cationiques, les réactions acide-base par échange de protons ou encore les interactions de type van der Waals. Les composés organiques peuvent être adsorbés à partir de phases vapeur, liquide ou solide. Dans notre étude, nous nous intéresserons uniquement aux cas de molécules initialement en solution.

Les interactions entre les argiles sodiques ou calciques et des espèces organiques ont été largement étudiées par le passé (Brindley et Moll, 1965; Yariv et Shoval, 1982 ; Kubicki *et al.*, 1999 ; Yariv et Lapidès, 2005). Au contraire, peu d'études ont porté sur les argiles échangées  $\text{NH}_4^+$  en interaction avec différentes molécules organiques. Yariv *et al.* (1966) se sont notamment intéressés à l'étude de l'acide benzoïque adsorbé sur une montmorillonite ammoniée. De la même façon, Dowdy et Mortland (1967) se sont intéressés à la sorption de l'éthanol sous forme gazeuse sur différentes argiles, notamment sur une montmorillonite échangée avec l'ammonium. Onikata *et al.* (1999) se sont quant à eux intéressés à la formation de complexe entre des argiles saturées avec différents cations, dont l'ammonium, et le carbonate de propylène.

# **MATERIELS ET METHODES**



## **Chapitre III. MATERIELS ET METHODES**

### **III.1. Première partie : matériels**

#### **III.1.1. Choix de l'argile**

Pour une espèce d'argile considérée, des variations chimiques et structurales plus ou moins importantes apparaissent d'un gisement à l'autre ou même au sein du même. Le choix d'une argile comme « minéral témoin » d'une espèce ou plus largement d'une famille d'argile est donc très délicat. Néanmoins, pour toute étude fondamentale ce choix est nécessaire pour acquérir des données expérimentales et étendre les conclusions à l'ensemble des minéraux assimilés comme proches de l'argile de référence. Pour assurer la représentativité nécessaire et suffisante à ce genre de recherche, il convient donc de travailler sur des matériaux connus, débarrassés de toutes phases annexes et dans un état proche de l'état naturel des matériaux qu'ils sont censés représenter.

Les montmorillonites sont, après les illites, les argiles les plus répandues à la surface du globe et constitue la majeure partie des argiles des barrières de stockage présentes en fond de site. Notre étude porte sur la montmorillonite du Wyoming SWy-2. Cet échantillon a été choisi car il peut être considéré de « référence » : relativement pur et bien caractérisé dans la littérature (Chipera et Bish, 2001 ; Madejova et Komadel, 2001 ; Mermut et Cano, 2001). C'est de plus une montmorillonite de basse charge, intermédiaire entre une montmorillonite pure et une beidellite pure.

L'argile étudiée contient cependant des minéraux accessoires (Chipera et Bish, 2001) et pour simplifier le système, elle a été purifiée. Enfin comme évoqué précédemment et notamment pour diminuer le nombre de paramètres d'étude, l'argile a été échangée avec l'ammonium pour la rendre homoionique.

#### **III.1.2. Préparation de l'argile ammoniée**

L'argile sodique est connue pour sa forte dispersion et possède ainsi une facilité à séparer les autres phases. Pour cette raison et afin de purifier les échantillons, un premier échange homoionique est donc habituellement réalisé avec le sodium. Des essais d'échanges homoioniques directs avec l'ammonium ont conduit aux mêmes résultats. De plus, dans le

contexte des sites de stockage, les ions sont directement en contact avec la barrière argileuse. Pour ces raisons, l'étape préalable d'échange avec le sodium a donc été supprimée. La procédure d'échange a été réalisée directement avec l'ammonium, suivi de la procédure de purification par décantation.

Afin d'assurer la présence d'un seul type de cation dans l'espace interfoliaire, les échantillons sont mis en suspension dans une solution saline 1 mol/L. Une procédure de cycles agitation/centrifugation de suspensions d'argile dans des solutions de sel monoionique a été suivie pour échanger la montmorillonite sous la forme désirée (Montes-Hernandez *et al.*, 2003).

Une suspension avec un rapport solide / liquide d'environ 5% est agitée pendant 12h à température ambiante puis une séparation solide-liquide est réalisée par centrifugation à 5000 tr.min<sup>-1</sup> pendant 5 minutes, dans une centrifugeuse Hermle Z383. Cinq cycles de saturations de 12h sont ainsi réalisés. Au début de chaque cycle, la solution de sel 1 mol/L est renouvelée.

Au terme des échanges, les chlorures sont éliminés par une série de 5 lavages dans de l'eau Milli-Q. Pour le premier lavage, l'argile est d'abord mise en suspension dans de l'eau Milli-Q et centrifugée. Ensuite, pour l'élimination totale des chlorures, les suspensions d'argiles sont placées dans des membranes à dialyse, plongées dans un réservoir d'eau déionisée. Les membranes à dialyse ont été fournies par Spectra/Por. Leur MWCO (Molecular Weight Cut Off) est compris entre 6000 et 8000 daltons. Par diffusion, les ions chlorure traversent la membrane à dialyse jusqu'à ce que les concentrations à l'intérieur et à l'extérieur de celle-ci soient égales (loi de diffusion de Fick). Par 4 renouvellements successifs de l'eau toutes les 12 heures, les ions chlorures sont totalement éliminés. L'absence finale de chlorures est contrôlée par l'absence de précipité avec le test au nitrate d'argent.

Afin de purifier nos produits, la séparation de la fraction argileuse (<2 µm) des autres phases a été faite suivant la méthode basée sur le principe de sédimentation différentielle (loi de Stokes) de l'argile et des phases plus denses et plus grossières qui constituent les impuretés. La loi de Stokes, décrivant le calcul des vitesses de chute d'éléments sphériques, sert au fractionnement des éléments argileux au sein d'une suspension. Quand une sphère de

rayon  $r$  tombe au sein d'un fluide de viscosité  $\eta$ , la force qui s'oppose à son mouvement est égale à  $6\pi\eta rv$ ,  $v$  étant la vitesse de chute et  $r$  le rayon des particules. Cette résistance croissant avec la vitesse, celle-ci devient uniforme, et il y a équilibre entre l'action et la pesanteur, c'est-à-dire le poids apparent de la sphère, et la force qui s'oppose à sa chute. Si  $\sigma$  est la densité de la sphère et  $\rho$  celle du liquide, on a :  $6\pi\eta rv = \frac{4}{3} \pi r^3 g(\sigma - \rho)$  soit

$$v = \frac{2}{9} \times \frac{gr^2(\sigma - \rho)}{\eta}$$

Les vitesses de chute varient donc proportionnellement aux carrés des rayons. Toutefois la formule cesse d'être applicable aux sphères dont les dimensions sont supérieures à 200  $\mu$ . Dans le cas de sédimentation dans l'eau, les valeurs à attribuer aux divers coefficients sont :

$$g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$$

$$\sigma = \text{densité des particules} = 2,71$$

$$\rho = \text{densité du liquide (eau)} = 1$$

$$\eta = \text{viscosité du liquide (eau)} = 0,01 \text{ poise}$$

Ces valeurs ramènent la formule précédente à  $v = 37278 r^2$  où  $v$  est exprimée cm/s et  $r$  en cm.

L'application de la loi de Stokes sert alors à définir le temps de chute au-delà duquel la fraction voulue est tombée à une profondeur déterminée. Pour procéder à la séparation des argiles, c'est-à-dire la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$ , on doit prélever 10 cm de hauteur de suspension à partir de la surface au bout de 8 heures, ou 20 cm de hauteur au bout de 16 heures.

La fraction argileuse est, ensuite, récupérée et séchée à l'étuve à 110°C. Elle est ultérieurement désagglomérée par un broyage à la main dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène. Cette argile purifiée et échangée constituera notre matériau de départ. L'annotation SWy-2(NH<sub>4</sub>) sera utilisée par la suite pour désigner ces échantillons échangés avec l'ammonium. Le terme SWy-2 décrira dans l'ensemble de la thèse la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$  de la smectite du Wyoming non échangée.

Nos échantillons ont subi un broyage modéré à la main avec un pilon, dans un mortier en agate, afin d'uniformiser la taille des grains, de supprimer les mottes et amas tout



en évitant de détériorer les particules d'argile à cause d'un broyage trop important. Cependant, pour étudier l'influence du broyage, des argiles avec une granulométrie plus faible ont été obtenues en utilisant un broyeur centrifuge à billes Retsch S1000. Un mortier en agate, 2 billes de diamètre 20 mm et 4 billes de diamètre 10 mm, également en agate, ont été utilisés. Le temps d'agitation dans le broyeur était d'une heure à vitesse maximum (580 tours/minute).

### III.1.2.1. Les protocoles expérimentaux

L'objectif du présent travail a été de tenter de tirer des conclusions fiables sur l'évolution d'une barrière de confinement d'un site de stockage de déchets ménagers et industriels après échange avec l'ammonium et après interactions avec différents polluants organiques.

Nous avons étudié les interactions des différentes molécules organiques avec les argiles à température ambiante. Pour cela nous avons mis en œuvre des expériences de type « batch » où le solide est mis au contact de la solution. Après avoir étudié des concentrations de 0,001 à 17,9 mol/L pour l'acide acétique, la gamme de concentration explorée a été limitée de 0,01 à 1 mol/L pour l'étude des autres acides organiques. Dans la seconde partie, les molécules pures ont été ajoutées à l'étude. L'eau utilisée dans toute l'étude est de l'eau Milli-Q ( $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ ) dont le pH est d'environ 6.

Le rapport solide/solution choisi a été fixé pour favoriser les échanges et les interactions, et l'effet des solutions sur le solide. En effet, en fond de site la barrière argileuse peut être considérée comme un élément limité. La quantité de lixiviats est au contraire un paramètre extensible, difficile à estimer dont la quantité va dépendre des déchets eux-mêmes mais aussi des précipitations sur le site. Les expériences sont réalisées dans des tubes à centrifuger de 25 mL. Le rapport solide/liquide est de 1/100 (200 mg de solide/20 mL de solution). Après 7 jours d'interaction à température ambiante sous agitation continue, une séparation solide-liquide est effectuée par centrifugation pendant 5 minutes à 5000 tr/min. La mesure du pH est réalisée directement dans la solution avec un pH-mètre Toledo calibré avec 2 ou 3 standards selon les zones de pH mesurées. Le protocole choisi se rapproche de celui décrit par Siffert et Espinasse (1980).

Dans l'étude des interactions avec les acides carboxyliques à courtes chaînes, et comme envisagé aussi par Siffert et Espinasse (1980), les argiles ont subi un rinçage, de 1 heure avec 20 mL d'eau Milli-Q dans notre étude. Dans l'étude des interactions avec les molécules, l'étape de rinçage n'a volontairement pas été réalisée.

Les phases argileuses recueillies ont ensuite été séchées à 40°C, température proche de celle existant en fond de site de stockage, et broyées à la main dans un broyeur en agate. Les phases aqueuses ont été filtrées sur filtre millipore 0,45 µm et conservées à 4°C pour les analyses.

## III.2. Deuxième partie : méthodes

### III.2.1. Méthodes de caractérisation des poudres

#### III.2.1.1. Diffraction des Rayons X

La diffraction de rayons X est utilisée pour caractériser les phases cristallisées avant et après interaction. Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », obéissent à la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident ;  $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller  $h$ ,  $k$  et  $l$ , c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;  $\theta$  est le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté) ;  $n$  est l'ordre de réflexion (nombre entier).

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller ( $hkl$ ), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.

Le montage de diffraction des rayons X utilisé est un diffractomètre Thermo Electron ARL'XTRA équipé d'un détecteur solide Si(Li) refroidi par effet Peltier. Le goniomètre vertical  $\theta:\theta$  soutient deux fentes de Sollers. Le rayonnement monochromatique irradiant les échantillons est produit par une anticathode de cuivre ( $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Un générateur d'humidité VTI RH 200 couplé à une chambre à atmosphère contrôlée Anton Paar HTK 1200R permet d'obtenir de conditions environnementales variables et définies. La température de l'échantillon et le degré d'humidité relative sont ainsi contrôlés. Les paramètres de mesure expérimentale sont un pas de  $0,05^\circ 2\theta$  avec un temps de comptage de 10 secondes. La fente de divergence, la fente de dispersion du faisceau incident, la fente de dispersion du rayonnement diffracté et la fente de réception sont respectivement ouvertes de 1,00 ; 1,50 ; 0,45 et 0,30 mm de large. Entre 30 et 60 mg de poudre sont nécessaires pour les analyses DRX avec le porte échantillon utilisé. Les diffractogrammes ont principalement été obtenus à  $30^\circ\text{C}$  et 50% d'humidité relative après une période d'équilibre d'une heure avant les mesures.

### III.2.1.2. Spectrométrie infrarouge

La méthode spectrométrique d'absorption infrarouge est fondée sur les propriétés vibrationnelles des liaisons interatomiques. La fréquence de vibration entre deux atomes A et B peut être assimilé à celui d'un oscillateur harmonique, donnée par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_{AB}}{\mu_{AB}}}$$

où  $\bar{\nu}$  est la fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) ; c est la vitesse de la lumière ( $\text{cm/s}$ ) ;  $k_{AB}$  est la constante de force de la liaison AB et  $\mu_{AB}$  est la masse réduite du couple d'atomes

$$\text{AB} \left( \mu_{AB} = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \right).$$

Les mesures d'absorption infrarouge ont été réalisées grâce à un spectromètre Nicolet Magna-IR 760 à transformée de Fourier équipé d'une séparatrice en KBr. Le rayonnement infrarouge est fourni par un filament de SiC de type Globar. Deux configurations du spectromètre sont possibles : analyse de l'échantillon sous la forme d'une pastille (quelques mg d'échantillon dans du KBr) ou étude sous microscope (échantillon déposé sur une fenêtre

de NaCl). Un balayage d'air sec permet de maintenir une surpression dans l'enceinte du microscope et du spectromètre afin de minimiser les perturbations liées à la présence du CO<sub>2</sub> et de la vapeur d'eau atmosphériques.

La préparation en pastille dans KBr est généralement utilisée pour l'analyse infrarouge des échantillons. Cependant pour les smectites, l'analyse des spectres doit être faite avec une précaution particulière. La présence d'eau résiduelle dans le KBr génère des bandes de vibrations qui s'ajoutent à celles des smectites notamment dans la zone entre 3000 et 3700 cm<sup>-1</sup>. De plus, le potassium du KBr s'échange en quantité non négligeable avec les cations interfoliaires des smectites (Pelletier *et al.*, 1999), ce qui peut déplacer certaines bandes de vibration des smectites, notamment pour les argiles échangées avec l'ammonium (Petit *et al.*, 1999). Afin d'éviter l'utilisation du KBr, nous avons donc été amenés à travailler avec des préparations sous microscope. Bien que limitant pour les analyses quantitatives, cette technique présente deux autres intérêts majeurs : elle est non destructive et permet de travailler sur des quantités réduites d'échantillon sans traitement préalable. On peut ainsi obtenir dans un délai court un enregistrement des échantillons. Les échantillons sont broyés et la poudre est placée sur la fenêtre de NaCl sous le microscope. La taille des grains analysés est d'environ 30µm d'épaisseur pour un faisceau de 100µm de diamètre. L'acquisition des spectres se fait par accumulation de 200 scans d'une seconde, avec une résolution nominale de 2 cm<sup>-1</sup> sur une plage de longueur d'onde de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup>.

### III.2.1.3. Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD-ATG)

Cette technique permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est chauffé sous atmosphère contrôlée. Les températures auxquelles la masse d'un produit est modifiée par le départ d'un composant volatil sont mises en évidence (départ de l'eau, réaction chimique, ...). Dans cette technique, l'échantillon est chauffé depuis la température ambiante jusqu'à 1000°C à une vitesse constante de 10°C par minute. Le choix de la rampe de température n'influe que sur l'inertie de la perte de masse par rapport à la température réellement appliquée. Dans le four, l'échantillon est placé sous un léger flux d'argon (25 mL/min) afin d'entraîner les gaz émis pour éviter une recondensation sur l'échantillon ou sur la balance. Les pesées sont effectuées avec une électrobalance Setaram TG-DTA 92-18. Il est important de préciser que l'ensemble des analyses ATD-ATG ont été réalisées dans des conditions semblables d'hygrométrie et de température.

#### III.2.1.4. LECO

Les teneurs en carbone et en azote ont été quantifiées par combustion à 1300°C en utilisant un appareillage LECO CNS 2000. Dans nos conditions, entre 30 et 50 mg d'échantillons très précisément pesés sont placés dans des nacelles en silice. L'étape de combustion convertit tous les éléments carbonés en CO<sub>2</sub> qui est ensuite quantifié avec une cellule infrarouge. L'ammonium est converti en oxyde, puis réduit en N<sub>2</sub> et est dosé en sortie de colonne par conductivité.

L'appareillage LECO n'est pas traditionnellement utilisé en science des argiles. Généralement utilisé pour mesurer la quantité de matière organique dans les sols ou le rapport C/N dans des solides (Parfitt *et al.*, 1997 ; Goebel *et al.*, 2005 ; Marchand *et al.*, 2003, 2006 ; Gál *et al.*, 2007), cette méthode d'analyse du carbone et de l'azote a cependant été utilisée dans quelques études relativement récentes pour quantifier plus précisément la quantité de molécules adsorbées ou intercalées dans des argiles (Guimaraes *et al.*, 1999 ; Khaorapaong *et al.*, 2001, 2002 ; Parbhakar *et al.*, 2007). C'est une méthode directe pour quantifier la teneur en azote dans le solide, et la concentration en ammonium en position interfoliaire ou en molécules azotées peut donc être directement déduite. L'analyse du carbone permet également de renseigner sur la quantité de molécules éventuellement adsorbées sur l'argile.

Pour valider la méthode, une série de 16 mesures a été réalisée sur l'échantillon d'argile SWy-2 échangée avec les cations ammonium (tableau III.2). Ces résultats ont permis d'établir la valeur moyenne de la concentration en azote ( $\bar{M} = 8,8 \text{ mg/g}$ ) et d'évaluer la sensibilité de la technique pour cette mesure ( $\Delta \bar{M} \pm 0,8 \text{ mg/g}$ ). Pour le carbone, les valeurs obtenues sont :  $\bar{M} = 0,8 \text{ mg/g} \pm 0,5 \text{ mg/g}$ . Elles correspondent au carbone résiduel contenu dans les échantillons. La précision des mesures montre que la technique n'est pas adaptée à la détermination de faibles quantités de carbone (résiduel ou autre). Cependant elle permettra d'estimer raisonnablement les quantités de molécules fixées lorsque la concentration augmentera significativement.

**Tableau III.1 : Série de mesures des concentrations en carbone et azote de l'échantillon de référence SWy-2(NH<sub>4</sub>).  $\overline{M}$  correspond à la moyenne des valeurs et  $\Delta \overline{M}$  à l'incertitude sur la mesure.**

	Concentration (mg/g)	
	Carbone	Azote
	n.d.	9.50
	0.98	8.66
	0.72	8.59
	1.06	9.18
	0.76	8.27
	1.18	8.02
	0.27	8.26
	0.36	8.01
	0.75	8.77
	0.97	8.85
	0.47	9.38
	0.70	9.39
	0.70	9.03
	0.47	8.96
	1.27	8.93
	1.28	8.45
$\overline{M}$	<b>0.8</b>	<b>8.8</b>
$\Delta \overline{M}$	0.5	0.8

n.d. : non déterminée

### III.2.1.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Cette technique a permis la caractérisation morphologique à l'échelle de quelques micromètres de certaines phases présentes. Le microscope utilisé est de type Hitachi S4500 équipé d'un canon à émission de champ. Les échantillons ont été déposés sur une pastille contenant de la laque d'argent et métallisés à l'or ou au carbone. La tension d'accélération est variable entre 0,5 et 30 kV en fonction de la qualité de l'image obtenue, le grandissement jusqu'à x 150000 et la résolution de 1,6 nm à 20 kV. L'observation est faite en détection d'électrons secondaires.

## III.2.2. Méthodes de caractérisation des phases liquides

### III.2.2.1. Chromatographie ionique

Les cations Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et surtout NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en solution ont été quantifiés par chromatographie ionique 761 Compact IC de Metrohm. Le principe de la chromatographie ionique est simple : une colonne est composée d'une résine chargée soit positivement (pour séparer des anions) soit négativement (pour séparer des cations). L'éluant emporte les anions ou les cations à séparer. Selon que l'interaction électrostatique entre la résine de la colonne

et les ions à séparer est plus ou moins forte, la séparation se fera plus ou moins facilement. La colonne cation utilisée est une Metrohm 1.2 et l'éluant se compose d'un mélange d'acide tartrique (1 g/L) et d'acide dipicolinique (0,168 g/L)

#### **III.2.2.2. Analyses chimiques par ICP-AES**

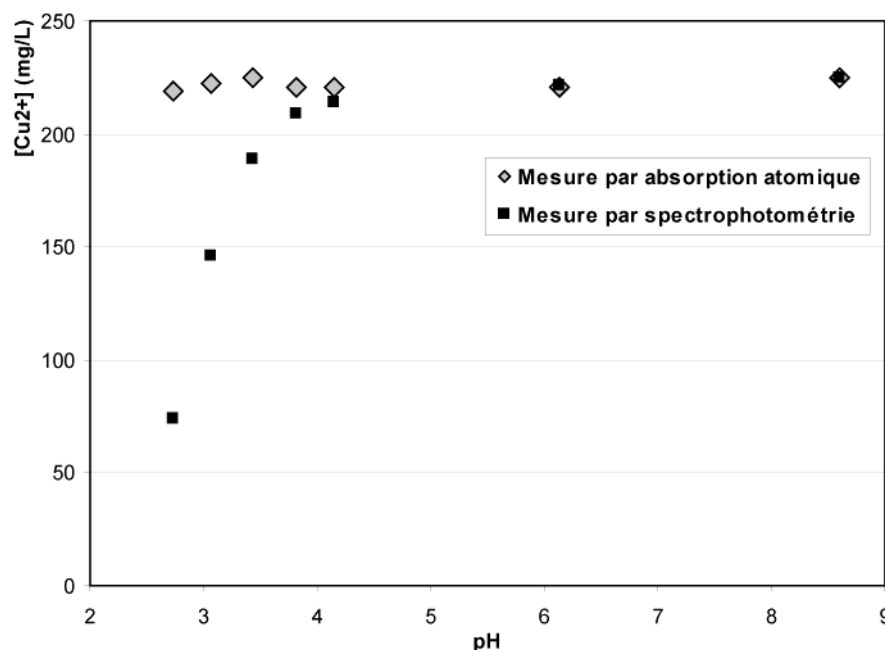
Les analyses chimiques ont été effectuées par spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif (I.C.P. pour Induced Coupled Plasma) qui permet de doser les éléments présents dans l'échantillon mis sous forme de solution homogène. La technique par ICP détecte et quantifie les teneurs en éléments allant de quelques ppm (partie par million) à de très fortes concentrations. Un plasma d'argon est fabriqué par chauffage à 6000 K. Les électrons de ce plasma sont accélérés par un champ électromagnétique radiofréquence. Les collisions entre les électrons et les échantillons mis en solution puis « nébulisés » excitent les atomes des éléments constituant l'échantillon. Ils émettent alors une onde lumineuse caractéristique au moment de leur retour sur la couche initiale. L'intensité de l'onde est proportionnelle à la quantité d'élément présent dans l'échantillon. La quantification impose un étalonnage établi à partir de solutions synthétiques de concentrations connues ou bien d'échantillons standards mis en solution. Puisque l'appareillage utilisé (spectromètre Jobin-Yvon ULTIMA à visée radiale) nécessite des échantillons sous forme liquide, les échantillons d'argile sont mis en solution par fusion alcaline avec ajout d'un fondant (en général  $\text{LiBO}_2$ ). Les éléments analysés sont les éléments entrant dans la composition des argiles : Si, Al, Fe, Ti, Mg, Mn, Na, Ca, K. Les pertes au feu sont obtenues après calcination à 1000°C.

#### **III.2.2.3. Mesures de la capacité d'échange cationique (CEC) des smectites**

Les smectites sont caractérisées par une capacité d'échange cationique qui est définie comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs présents dans l'espace interfoliaire des smectites pour équilibrer la charge électrique de 100 g d'argile calcinée.

Parmi les nombreuses méthodes proposées pour la mesure de la capacité d'échange cationique, nous avons retenu la méthode de dosage par le complexe triéthylènetétramine de cuivre (Meier et Kahr, 1999 ; Ammann *et al.*, 2005), inspirée de la méthode au complexe éthylène diamine de cuivre (Mantin, 1969 ; Bergaya, 1997). Ces auteurs utilisent la

colorimétrie (spectrophotométrie UV-visible) car le coefficient d'extinction du complexe triéthylènetétramine de cuivre est constant entre les pH 3,2 et 12, contrairement au coefficient d'extinction du complexe éthylène diamine de cuivre constant uniquement pour des pH supérieurs à 6. Mais les montmorillonites que nous obtenons ont souvent un caractère acide (chapitre IV) qui peut rendre les mesures de colorimétrie difficile même avec l'utilisation du complexe triéthylènetétramine de cuivre. A partir de différentes solutions du complexe acidifiées avec HCl et en concentration constante en complexe triéthylènetétramine de cuivre, nous avons reporté la concentration de cuivre II mesurée par absorption atomique en fonction du pH (figure III.1). Cette courbe montre que la concentration en  $\text{Cu}^{2+}$  mesurée est constante à 5% près à partir de pH=2,5. Les concentrations obtenues par colorimétrie à partir d'un spectrophotomètre Hitachi U-1100 à une longueur d'onde de 577 nm sont reportées sur la même courbe à titre de comparaison : pour des pH inférieurs à 4 la concentration en  $\text{Cu}^{2+}$  est sous estimée. Par la suite, toutes les mesures de CEC ont donc été effectuées à partir du complexe triéthylènetétramine de cuivre dosé par absorption atomique.



**Figure III.1 : Evolution de la concentration en cuivre II mesurée par absorption atomique (a) ou par spectrophotomètre (b) à partir du complexe triéthylènetétramine de cuivre en fonction du pH.**

Le mode opératoire mis en œuvre est dérivé de celui développé par Amman *et al.* (2005). Une solution 0,004 M de triéthylènetétramine de cuivre,  $\text{Cu}(\text{trien})^{2+}$ , est préparée en mélangeant des masses appropriées de  $\text{CuSO}_4$  totalement anhydre (séché à 260°C) et de la solution de triéthylènetétramine 97%, ce dernier étant introduit en léger excès pour s'assurer



de la formation complète du complexe  $\text{Cu}(\text{trien})^{2+}$ . Le pH de la solution obtenue est d'environ 9. La quantité de matière utilisée pour l'analyse est d'environ 50 mg d'argile pesés précisément pour 10 mL d'une solution 0,004M de  $\text{Cu}(\text{trien})^{2+}$ . La suspension est agitée pendant 1 heure. Le pH final est mesuré. Les suspensions sont centrifugées et le surnageant est récupéré. Les concentrations de  $\text{Cu}(\text{trien})^{2+}$  sont ensuite dosées avec un spectromètre d'absorption atomique HITACHI Z-8100 (flamme air-acétylène ; courant  $I = 10 \text{ mA}$  ; longueur d'onde analysée  $\lambda = 460,7 \text{ nm}$  ; précision analytique  $2\sigma = 5\%$ ). Les cations relargués par l'argile ont été dosés par ICP-AES.

La CEC des échantillons étudiés est alors obtenue par la différence de concentrations en  $\text{Cu}(\text{trien})^{2+}$  dans les solutions initiales et finales. L'ensemble des CEC calculées sont exprimées en meq/100 g d'argile calcinée.

## **CHAPITRE IV**

# **CARACTERISATION DE LA MONTMORILLONITE AMMONIEE**



## Chapitre IV. CARACTERISATION DE LA MONTMORILLONITE AMMONIEE

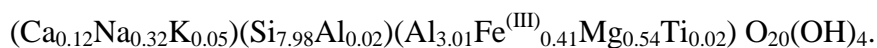
L'argile ammoniée SWy-2(NH<sub>4</sub>) que nous décrivons dans ce chapitre constitue le matériel de départ de la plupart des interactions que nous allons étudier et nécessite donc une caractérisation complète. Nous comparerons la fraction inférieure à 2 µm de l'argile échangée avec l'ammonium avec la fraction inférieure à 2 µm de l'argile initiale. L'objectif est également de mieux comprendre le gonflement interfoliaire de l'argile ammoniée, paramètre important dans le contexte des sites de stockage.

### IV.1.1. Détermination des formules structurales

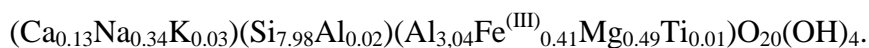
#### IV.1.1.1. L'argile SWy-2 avant l'échange

La montmorillonite utilisée dans notre étude est une montmorillonite du Wyoming, SWy-2, naturellement sodique, et provient du gisement de Crook Country, Wyoming, USA. Comme il a été évoqué dans le chapitre précédent, pour une espèce d'argile considérée, des variations chimiques et structurales plus ou moins importantes peuvent apparaître au sein d'un même gisement. Nous nous sommes donc intéressés plus particulièrement à l'argile purifiée.

La formule structurale de la fraction inférieure à 2 µm de la montmorillonite SWy-2 brute donnée par la littérature (Van Olphen and Fripiat, 1979) est :



La formule structurale obtenue pour cette smectite et avec nos analyses est :



Cette formule structurale a été obtenue à partir des analyses ICP présentées en annexe 2, avec la méthode décrite par Gaboriau (1991). Les analyses ICP correspondent aux moyennes de différentes analyses réalisées, parfois sur différents appareillages (ICP-AES : ISTO, Orléans et CRPG, Nancy). Pour une meilleure homogénéité, les résultats ont tous été ramenés à 100% en prenant en compte la perte au feu et les valeurs d'ammonium obtenues à

partir de l'analyse LECO. Ces dernières sont présentées en « oxyde d'ammonium » à titre indicatif.

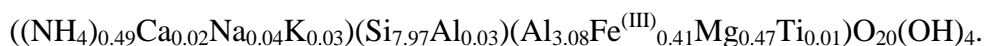
Il est important de noter que même après purification, du quartz a été détecté notamment en diffraction des rayons X, en infrarouge et en analyse EDX au microscope électronique à transmission. Certains auteurs se sont intéressés à corriger la concentration de Si pour le calcul de la formule structurale de la smectite du Wyoming 1 en considérant une quantité d'impuretés de quartz principalement et d'autres oxydes de silicium dans l'échantillon. Metz *et al.* (2005) estiment la quantité de silice en excès à  $13 \pm 4 \%$ , ce qui est totalement cohérent avec les résultats de Koster van Groos et Guggenheim (1987) (10 %) et Madejova *et al.* (1994) (12%). Chipera et Bish (2001) ont estimé à 5% la quantité de quartz dans la fraction inférieure à  $2 \mu\text{m}$  de la smectite du Wyoming 2. A titre d'information, une correction de 5% sur la quantité de  $\text{SiO}_2$  conduit à la formule structurale suivante :  $(\text{Ca}_{0.14}\text{Na}_{0.36}\text{K}_{0.03})(\text{Si}_{7.86}\text{Al}_{0.14})(\text{Al}_{3.05}\text{Fe}^{(\text{III})}_{0.42}\text{Mg}_{0.51}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

Les différences interviennent principalement sur la quantité d'aluminium en couche tétraédrique. Cependant peu d'auteurs mentionnent réellement cette correction dans le calcul de leur formule structurale. De plus, les pourcentages de correction de la littérature ne peuvent être précisément rapportés à notre étude car les quantités de quartz vont dépendre de la qualité de l'échantillon de départ et de l'étape de purification qui peut légèrement varier.

#### IV.1.1.2. L'argile SWy-2 échangée avec l'ammonium

La première étape a consisté à quantifier l'échange  $\text{NH}_4^+$ . C'est l'analyse avec l'appareillage LECO qui a été retenue. De plus, la concentration en carbone permet d'évaluer la quantité d'impuretés présentes dans l'argile et permettra aussi de quantifier globalement la sorption des molécules. L'ensemble des résultats obtenus est rassemblé dans l'annexe 1.

La quantité moyenne d'azote dans l'argile après l'échange homoionique et la purification est de  $8,8 \pm 0,8$  mg d'azote par gramme d'argile. Tout l'ammonium est en position échangeable et la formule structurale de l'argile ammoniée a pu être déterminée à partir des analyses ICP (annexe 2) et des analyses LECO (annexe 1) (sans correction de  $\text{SiO}_2$ ) :



Lors des différentes expériences, des échantillons témoins ont été réalisés en agitant cette argile pendant 7 jours avec de l'eau. Après ce rinçage plus long, la moyenne des concentrations obtenues est de 7,8 mg d'azote par gramme d'argile. La quantité d'ammonium est donc identique aux incertitudes près avant et après le rinçage. La légère diminution de la valeur moyenne de la quantité d'ammonium dans l'argile pourrait s'expliquer par l'élimination possible par ce long rinçage d'espèces ammoniées moins fortement fixées et par l'échange de cations ammonium avec des protons dans quelques sites du fait du caractère légèrement acide de l'eau de rinçage.

L'échantillon de départ contient une petite quantité de carbone résiduelle. Après les 7 jours d'interaction avec l'eau, l'argile présente une augmentation de la concentration de carbone de 0,9 à 2,9 mg/g en moyenne. Les hypothèses les plus probables pour expliquer cette légère augmentation sont la carbonatation de la suspension par CO<sub>2</sub> atmosphérique et/ou le développement d'une population bactérienne.

## **IV.1.2. Caractérisation physico-chimique de l'argile ammoniée**

### **IV.1.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

Le spectre obtenu avec l'argile échangée avec l'ammonium a été comparé au spectre originel de la fraction inférieure à 2 µm de l'argile SWy-2 (figure IV.1). Ce dernier présente une bande à 3623 cm<sup>-1</sup> correspondant à la région des élongations (stretching) des liaisons OH de la couche octaédrique. Une large bande peu intense entre 3600 et 3300 cm<sup>-1</sup> est due aux élongations symétrique et asymétrique des OH de l'eau (ν<sub>OH</sub>). La bande de déformation (bending) dans le plan liée à l'eau est observable à 1637 cm<sup>-1</sup>. Les bandes dues aux élongations des Si-O sont observables dans la zone 950-1180 cm<sup>-1</sup>. La zone de déformation angulaire des OH est située entre 800 et 1000 cm<sup>-1</sup>. Les trois bandes identifiées dans la zone 850-950 cm<sup>-1</sup> sont définies comme étant des vibrations Al-Al-OH (918 cm<sup>-1</sup>), Al-Fe-OH (882 cm<sup>-1</sup>) et Al-Mg-OH (850 cm<sup>-1</sup>) (Vantelon *et al.*, 2001). Les impuretés de quartz présentes dans l'échantillon peuvent être observées avec les bandes à 798 et 779 cm<sup>-1</sup>.

Les auteurs qui se sont intéressés à l'argile échangée NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ont principalement centré leurs études sur la caractérisation par spectroscopie infrarouge de l'argile (Chourabi et Fripiat, 1981 ; Srasra *et al.*, 1994 ; Petit *et al.*, 1998, 1999, 2006 ; Aranda et Ruiz-Hitzky,

1999 ; Bishop *et al.*, 2002 ; Pironon *et al.*, 2003). La bande d'absorption des élongations des liaisons OH de la couche octaédrique est située à  $3630\text{ cm}^{-1}$ . La région des élongations des liaisons de  $\text{NH}_4$  ( $3300\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ ) chevauche partiellement la région des élongations des OH de l'eau (figure IV.1). Dans cette région, Aranda et Ruiz-Hitzky (1999) ont déconvolué le spectre infrarouge d'une montmorillonite de Upton échangée  $\text{NH}_4^+$  pour une attribution précise des bandes. Ils identifient deux bandes d'élongation des OH de l'eau, à  $3532\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH}}$  asymétrique) et à  $3435\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH}}$  symétrique), trois bandes d'élongations des NH ( $\nu_{\text{NH}}$ ) de l'ammonium, à  $3288\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_4^+$ ,  $T_d$ ,  $\nu_3$ ),  $3200\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_4^+$ ,  $C_{3v}$ ,  $\nu_3$ ) et  $3053\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_4^+$ ,  $C_{3v}$ ,  $\nu_1$ ) et une bande non attribuée à  $2844\text{ cm}^{-1}$ . Dans notre étude, on observe principalement la bande d'élongation des NH à  $3270\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_4^+$ ,  $T_d$ ,  $\nu_3$ ), celle à  $3070\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_4^+$ ,  $C_{3v}$ ,  $\nu_1$ ) et une dernière de faible intensité à  $2835\text{ cm}^{-1}$  (non attribuée). Ces bandes sont mal définies mettant en évidence la contribution des autres bandes observées par Aranda et Ruiz-Hitzky (1999) également dans nos spectres.

La bande centrée à  $1431\text{ cm}^{-1}$  correspond à la bande  $\nu_4$  de déformation de  $\text{NH}_4^+$ . L'intensité de la bande de déformation dans le plan de l'eau H-O-H située à  $1640\text{ cm}^{-1}$  est indicative de la quantité d'eau présente dans l'échantillon et est plus faible avec l'échantillon d'argile ammoniée par comparaison avec l'argile non échangée. Il semble important de rappeler que les analyses ont été réalisées sous microscope, que les épaisseurs d'échantillon peuvent varier et que des analyses quantitatives ne sont donc pas précises.

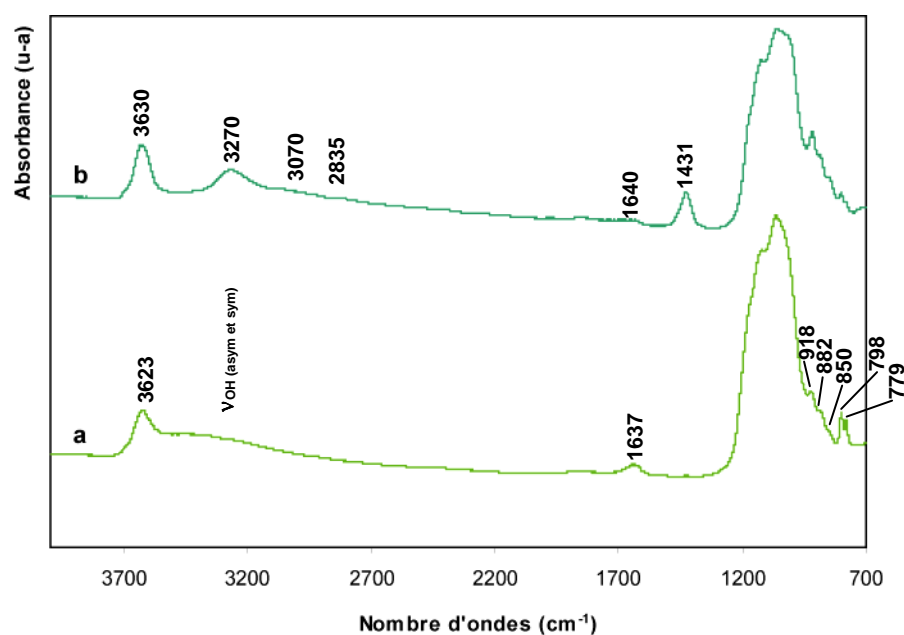


Figure IV.1 : Spectres infrarouge de la fraction inférieure à  $2\text{ }\mu\text{m}$  de l'argile SWy-2 (a) et de cette même argile échangée avec l'ammonium SWy-( $\text{NH}_4$ ) (b)

#### IV.1.2.2. Analyse thermique différentielle

La figure IV.2 montre les spectres ATD de 25 à 1000°C, enregistrés avec une rampe de 10°C/minute. Le pic de déshydratation est sensiblement pointé à la même température (86°C pour la SWy-2 de départ et 80°C pour SWy-2(NH<sub>4</sub>)). L'argile ammoniée comporte moins d'eau que la fraction inférieure à 2 µm de l'argile de départ, contenant principalement des cations sodium et calcium. Le pic endothermique de deshydroxylation est déplacé de 670°C pour la montmorillonite de départ vers 605°C pour l'argile ammoniée. Cette diminution de la température de déshydroxylation est une confirmation supplémentaire de l'échange NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Russel et Farmer (1964) ont montré que la décomposition de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> formait une montmorillonite protonée H<sup>+</sup> et libérait de l'ammoniaque, selon la formule suivante :  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$ . Un pic peu intense et assez large dont le maximum peut être pointé à 327°C est également observé sur la courbe thermique de l'argile ammoniée et correspond à la décomposition thermique du NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Yariv (1985) avait identifié le pic de décomposition de l'ammonium à 330°C sur une bentonite du Wyoming naturelle.

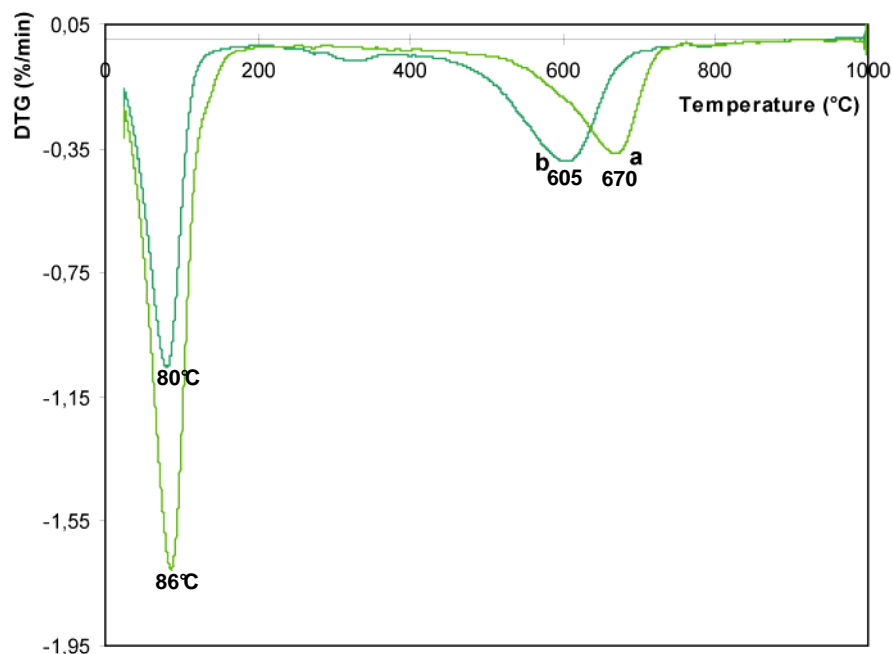


Figure IV.2 : Analyse thermo-gravimétrique de la fraction inférieure à 2 µm de l'argile SWy-2 (a) et de cette même argile échangée avec l'ammonium (b)



#### IV.1.2.3. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme des rayons X de la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$  de l'argile SWy-2 a déjà été largement étudié dans la littérature, notamment par Chipera et Bish (2001). Ils ont attribué plus de 95% du matériau à la phase smectite. La principale impureté est le quartz mis en évidence dans nos spectres par une raie significative à 0,334 nm (figure IV.3 (a)). Ce quartz est aussi présent dans l'argile échangée avec l'ammonium (figure IV.3 (b)).

Nos diffractogrammes ont été obtenus à  $30,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$  et  $50 \pm 2\%$  d'humidité. La distance basale de l'argile de départ est mesurable par la réflexion  $001$  qui est située à 1,45 nm. La distance basale de l'argile après échange ammonium est de 1,19 nm. Comme l'a montré Faisandier (1997) avec le potassium, la formation de systèmes hétérogènes où coexistent, au sein d'une même particule, des feuillets de smectite hydratés et des feuillets collapsés (distance à 1 nm) est donc à envisager.

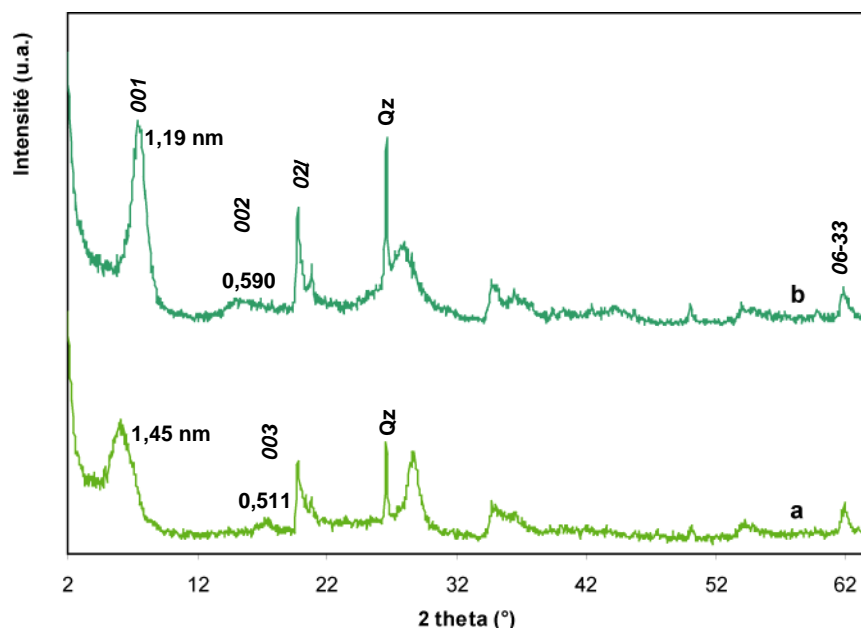


Figure IV.3 : Diffractogrammes des rayons X de la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$  de l'argile SWy-2 (a) et de cette même argile échangée avec l'ammonium (b)

#### IV.1.2.4. Microscopie électronique à balayage

Les clichés obtenus en microscopie électronique à balayage ne permettent pas d'observer de différences significatives de morphologie entre l'argile initiale (fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$  de l'argile SWy-2) et l'argile après échange avec l'ammonium.

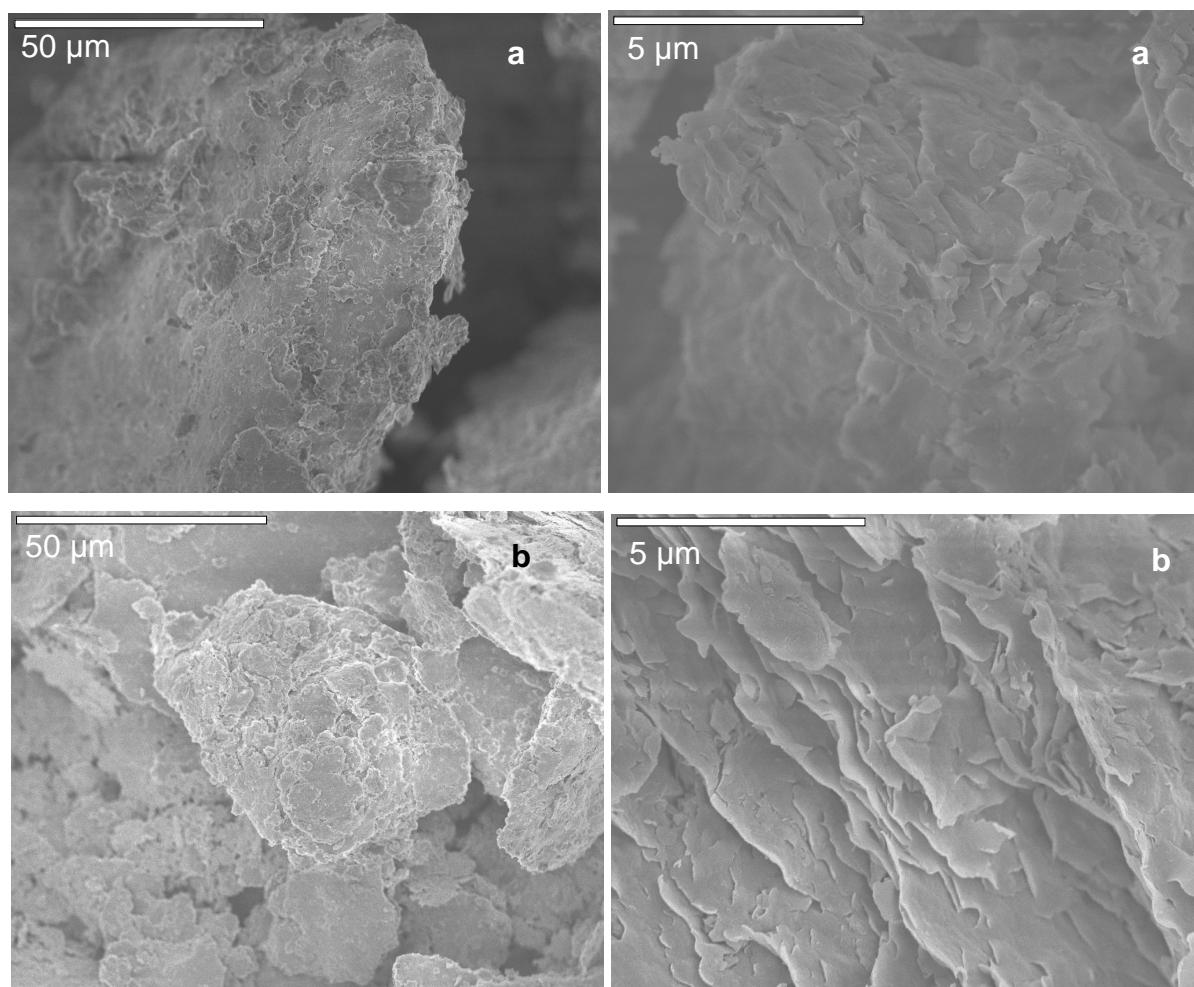


Figure IV.4 : Images MEB de particules d'argile SWy-2 avant (a) et après (b) échange avec l'ammonium

#### IV.1.2.5. Evolution du gonflement interfoliaire avec l'hydratation

La figure IV.5 décrit l'évolution de la distance interfoliaire  $d_{001}$  avec l'hydratation relative. L'argile ammoniée est comparée à la fraction inférieure à 2 µm de l'argile SWy-2 échangée avec le sodium. Un échange avec le sodium a été réalisé afin d'obtenir une argile contenant uniquement des ions sodium. La courbe d'hydratation de l'argile sodique est caractérisée par trois domaines où  $d_{001}$  est relativement constante. A l'état totalement deshydraté, correspondant à 0% d'humidité relative, la distance basale est très proche de 1,0 nm pour les deux argiles. D'une manière globale, la distance basale augmente dès le début de l'hydratation pour atteindre un état « monocouche » autour de 1,2 nm, qui correspond à des feuillets monohydratés. L'hydratation progressive des cations permet l'ouverture des feuillets. Entre 60 et 70% d'humidité, la distance basale de l'argile sodique augmente fortement et atteint des valeurs voisines de 1,51-1,55 nm correspondant à des feuillets bi-hydratés (état « bicouches »). Par contre, la distance basale de l'argile ammoniée reste elle

relativement constante autour de 1,20 nm. Elle évolue de 1,18 à 1,26 nm, mais reste caractéristique de feuillets à une couche d'eau. Ce déplacement faible de la distance basale est en adéquation avec les résultats de Pironon *et al.* (2003) qui a observé qu'entre 30 et 75% d'humidité l'ouverture de l'espace interfoliaire vers des valeurs supérieures à celle correspondant à une couche était impossible.

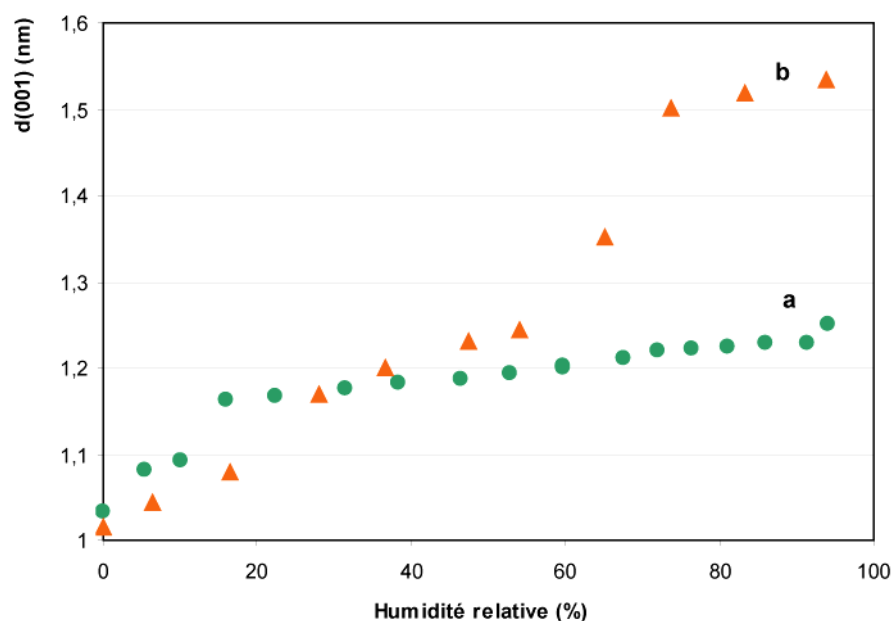


Figure IV.5 : Evolution de la distance interfoliaire 001 en fonction de l'hydratation relative de la fraction inférieure à 2 µm de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) (a) et SWy-2(Na) (b)

#### IV.1.2.6. Comportement hydrique

Les comportements hydriques des deux argiles peuvent s'interpréter à partir d'un raisonnement basé sur les rayons ioniques. Le rayon ionique du sodium est de 0,098 nm. Avec un rayon ionique de 0,145 nm (0,143), le cation ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se rapproche par la taille des cations potassium K (0,133 nm) et rubidium Rb (0,149 nm). Comme expliqué dans le chapitre II, le cation Na<sup>+</sup> rentre entièrement dans les cavités et l'espace interfoliaire est donc totalement collapsé à l'état deshydraté. Avec l'augmentation de l'hydratation relative, on assistera donc d'abord à un remplissage des surfaces externes de particules avant l'hydratation et le gonflement des espaces interfoliaires. L'eau ne rentre pas immédiatement dans l'espace interfoliaire pour hydrater le cation. Au contraire le cation NH<sub>4</sub><sup>+</sup> est un gros cation qui ne rentre pas entièrement dans la cavité et empêche la fermeture complète de l'espace interfoliaire. Le remplissage des espaces interfoliaires commence ainsi quasi simultanément à l'hydratation des surfaces. Ceci s'observe par une augmentation progressive

plus rapide de la distance basale pour les humidités relatives inférieures à 30% dans le cas de l'argile ammoniée contrairement au cas de l'argile sodique (figure IV.5).

Le pouvoir polarisant d'un ion dépend par définition de sa charge et de son rayon et représente la capacité d'un ion à modifier les nuages électroniques des ions et molécules s'approchant de lui. En raison de sa petite taille, le sodium possède un fort pouvoir polarisant et donc les forces d'attraction exercées par ce cation sur des molécules polaires sont plus fortes que celles exercées par le cation ammonium de taille plus grande. Le sodium possède donc à priori une plus grande capacité à fixer les molécules d'eau que l'ammonium. Dans la gamme d'humidité relative supérieure à 30%, les différences observées sur les courbes d'hydratation des deux argiles pourraient être expliquées par les différences de pouvoir polarisant des cations sodium et ammonium.

De plus, l'ion  $\text{NH}_4^+$  est polyatomique contrairement à  $\text{Na}^+$ . Les notions de rayon ionique et d'encombrement ionique sont à considérer avec précautions compte tenu de la géométrie de l'ion  $\text{NH}_4^+$  (figure IV.6). Les travaux de Diaz Pinthier (1999) ont mis en évidence le fait que l'ion  $\text{NH}_4^+$  peut établir des liaisons hydrogène avec les oxygènes de surface et que cette configuration particulière permet de multiplier les interactions avec le feuillet. Cette description des interactions entre le cation  $\text{NH}_4^+$  et le feuillet va également dans le sens d'une limitation de l'ouverture de l'espace interfoliaire et donc de l'hydratation interfoliaire.

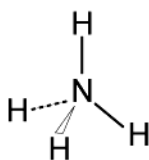


Figure IV.6 : Représentation de la molécule d'ammonium

### IV.1.3. A retenir

Après traitement avec le chlorure d'ammonium, les cations de la smectite du Wyoming sont presque totalement échangés au profit des ions ammonium. La diffraction des rayons X et les analyses thermiques ont mis en évidence que l'hydratation de l'argile ammoniée obtenue est plus faible. La distance basale ( $d_{001}=1,19$  nm) montre un empilement hétérogène de feuillets hydratés (monocouche principalement) et de feuillets collapsés (distance à 1 nm).

Avec l'augmentation de l'hydratation, la distance basale reste constante autour d'une couche d'eau, ne montrant aucun gonflement significatif de l'argile. Cette faible hydratation interfoliaire s'explique par la grande taille de l'ion ammonium qui lui confère un très faible pouvoir polarisant. De la même manière que le potassium, l'ion ammonium possède donc une faible capacité d'hydratation. En revanche, l'hydratation aux très faibles valeurs d'humidité relative semble facilitée avec l'argile ammoniée par rapport à une argile sodique, indiquant une fermeture incomplète des feuillets à l'état deshydraté.

## **CHAPITRE V**

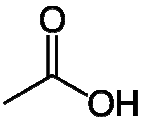
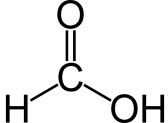
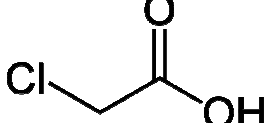
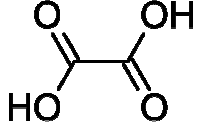
# **INTERACTIONS ARGILE AMMONIÉE / ACIDES CARBOXYLIQUES A COURTES CHAINES**



## Chapitre V. INTERACTIONS ARGILE AMMONIÉE / ACIDES CARBOXYLIQUES A COURTES CHAINES

Dans ce chapitre, nous envisagerons les interactions entre l'argile ammoniée et des acides carboxyliques à courtes chaînes. L'étude s'intéressera plus particulièrement au solide et aux modifications que peut subir l'argile après l'interaction. Du point de vue appliqué, ce chapitre décrit donc les interactions qui peuvent se produire dans les 10-15 premières années dans les sites de stockage lorsque la présence d'acides carboxyliques est très élevée.

**Tableau V.1 : Présentation des différents acides utilisés dans ce chapitre**

Acide acétique	Acide formique	Acide chloroacétique	Acide oxalique
			
pKa = 4,76	pKa = 3,74	pKa = 2,87	pKa <sub>1</sub> = 1,27 / pKa <sub>2</sub> 4,27

### V.1. Comportement de l'échantillon SWy-2(NH<sub>4</sub>) en présence de différents acides

#### V.1.1. Le traitement par l'acide acétique

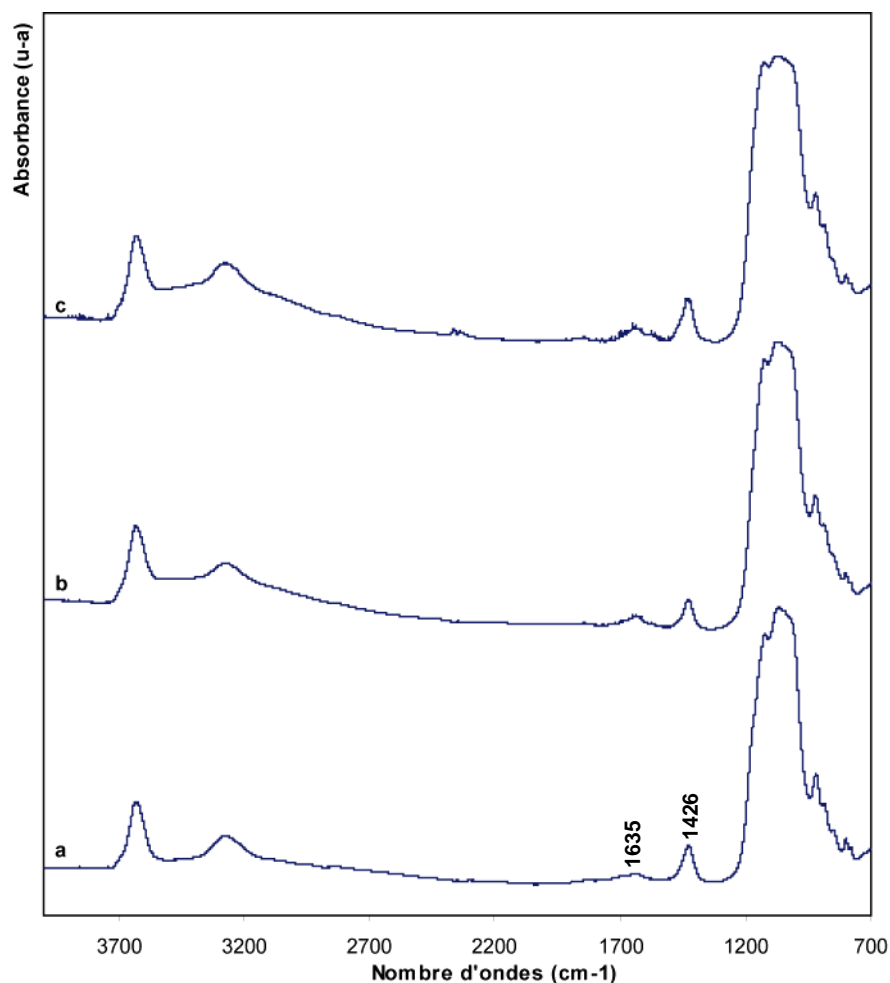
##### V.1.1.1. Des interactions faibles

L'acide acétique est l'acide carboxylique le plus présent dans les sites de stockages. Son étude a tout d'abord été réalisée pour mettre au point les protocoles expérimentaux et surtout analyser l'influence de la concentration sur les modifications des argiles. Les interactions entre la SWy-2(NH<sub>4</sub>) et l'acide acétique, dans une gamme de concentrations de 0,001 à 17,4 mol/L (acide acétique glacial), ont été étudiées.

La figure V.1 montre les spectres infrarouge de l'argile ammoniée SWy-2 après interaction avec l'eau (courbe a, utilisée comme référence) et l'acide acétique en concentrations 1 et 17,4 mol/L (courbes b et c respectivement). Avec l'acide acétique 1



mol/L, aucune bande caractéristique des molécules d'acides ou de liaisons nouvelles entre l'argile et ces mêmes acides n'est observée.



**Figure V.1 : Spectres infrarouge de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a), avec l'acide acétique 1 mol/L (b) et avec l'acide acétique glacial (17,4 mol/L) (c)**

Le tableau V.2 reporte les intensités relatives des bandes de l'eau à 1635 cm<sup>-1</sup> et de déformation (bending) H-N-H à 1426 cm<sup>-1</sup>. L'intensité relative de la bande de déformation H-N-H à 1426 cm<sup>-1</sup> diminue légèrement après l'interaction avec l'acide acétique en concentration 1 mol/L, ce qui correspond à une diminution de la quantité d'ammonium dans l'argile.

**Tableau V.2 : Intensités des bandes de l'eau à 1635 cm<sup>-1</sup> et de déformation H-N-H à 1426 cm<sup>-1</sup> en spectrométrie infrarouge. Intensités relatives entre elles.**

	Intensité relative (%)	
	1635 cm <sup>-1</sup>	1426 cm <sup>-1</sup>
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Eau	16,4	83,6
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Acide Acétique 1M	23,4	76,5
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Acide Acétique glacial	18,2	81,8

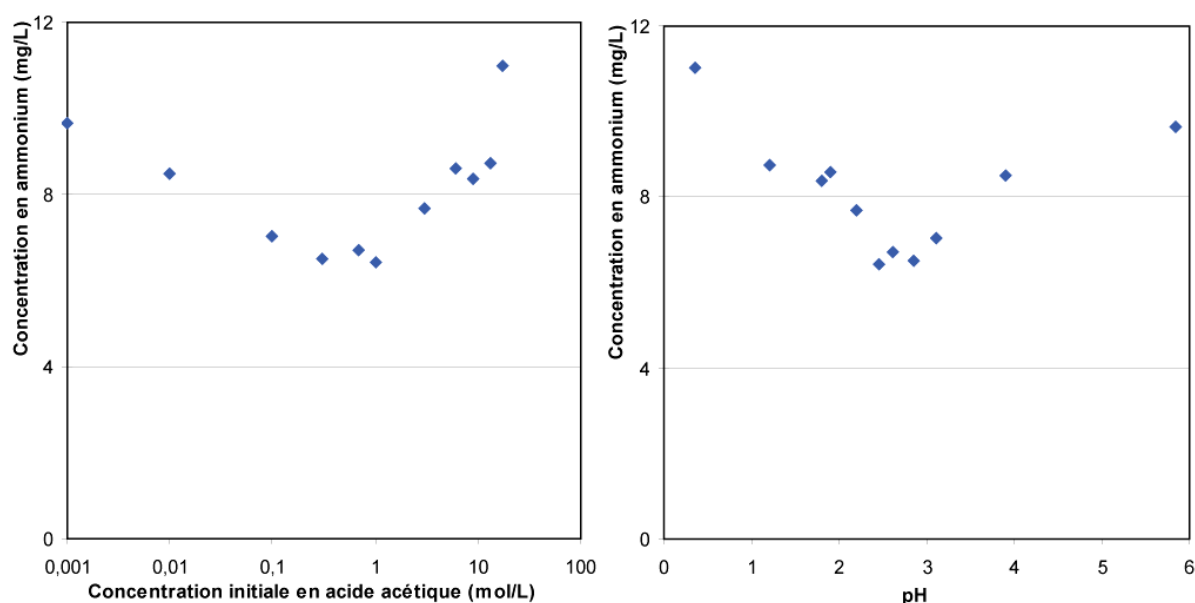
Le spectre infrarouge de l'argile ammoniée après interaction avec l'acide acétique glacial (17,4 mol/L) a une allure sensiblement identique à celui de l'argile ammoniée en interaction avec l'eau. Les intensités relatives de la bande de déformation H-N-H à 1426 cm<sup>-1</sup> sont très proches dans les deux cas, et ce résultat laisse supposer que la quantité d'ammonium fixée dans l'argile est semblable après interaction avec l'eau ou avec l'acide acétique glacial

#### V.1.1.2. Influence de la concentration

La concentration initiale en azote est de 8,8 mg/g dans l'argile ammoniée. L'annexe 1 présente les concentrations en carbone et en azote dans l'argile après les traitements. La description globale de ces analyses doit être divisée en deux parties : les argiles qui ont été en interaction avec l'acide acétique en concentrations inférieures à 1 mol/L, pour lesquelles la concentration d'azote dans l'argile diminue (de 7,5 à 5,0 mg/g) avec l'augmentation de la concentration en acide (de 0,001 à 1 mol/L). Dans le cas des fortes concentrations (supérieures à 1 mol/L), la concentration en azote augmente par rapport à la concentration 1 mol/L, pour atteindre 8,6 mg/g pour l'acide acétique pur.

Si on s'intéresse tout d'abord au carbone fixé, l'ensemble des valeurs de concentration, constantes aux erreurs expérimentales près, confirme l'absence de fixation sur l'argile. La concentration d'azote dans l'argile est directement liée à la concentration en ammonium car la totalité de l'azote présent dans l'argile est sous forme d'ammonium. La figure V.2 représente l'évolution de la concentration d'ammonium dans l'argile en fonction de la concentration de départ d'acide. Sur la première partie de la courbe (concentration en acide acétique inférieure à 1 mol/L), la teneur d'ammonium dans l'argile décroît avec l'augmentation de la concentration d'acide et confirme ainsi les observations faites sur l'intensité relative de la bande de déformation de H-N-H en spectroscopie infrarouge. Pour les concentrations d'acide acétique supérieures à 1 mol/L (seconde partie de la courbe), les teneurs en ammonium dans l'argile augmentent progressivement avec l'augmentation de la

concentration, pour retrouver une valeur quasiment identique à celle de l'argile initiale avec l'acide acétique glacial (17,4 mol/L).



**Figure V.2 : Evolution de la concentration d'ammonium dans l'argile en fonction de la concentration initiale d'acide acétique en échelle logarithmique (a) et du pH de la solution après interaction (b).**

D'une manière globale, le pH des solutions est acide et la dissolution de l'argile est quasi nulle comme nous le montrent les analyses ICP-AES en solution reportées dans l'annexe 3. C'est pourquoi un échange cationique de l'ammonium avec les cations  $H_3O^+$  (ions hydronium) des solutions acides apparaît comme la principale caractéristique de l'interaction entre l'argile échangée avec l'ammonium et l'acide acétique. En milieu acide, la présence d'hydronium dans l'espace interfoliaire a déjà été montrée (Glaeser, 1953 ; Balek *et al.*, 2002 ; Ferrage *et al.*, 2005). Pour les concentrations d'acide acétique inférieures à 1 mol/L, principalement rencontrées dans les sites de stockage, l'échange augmente donc avec l'augmentation de la concentration de la solution d'acide. Au dessus des concentrations 1 mol/L, et malgré des pH très faibles dus aux fortes concentrations en acide, le taux d'échange est plus faible. En solution dans l'acide acétique glacial (17,4 mol/L), l'échange cationique est quasi nul. Au-delà de 1 mol/L, les échanges diminuent au fur et à mesure que la concentration se rapproche de 17,4 mol/L. Pour ces fortes concentrations en acide acétique, la faible quantité d'eau dans le milieu s'accompagne d'une faible disponibilité de  $H_3O^+$  et peut notamment expliquer l'échange plus faible. En effet, les acides faibles en solution aqueuse se dissocient seulement partiellement ( $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$ ). L'équation de

Henderson-Hasselbach ( $pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$ ) permet de tracer la courbe de dissociation

des acides faibles en fonction du pH. La figure V.3 montre que la dissociation de l'acide acétique est très difficile pour des pH inférieurs à 3. Ces résultats sont en totale cohérence avec les observations faites à partir de la figure V.2 : pour des pH inférieurs à 3, l'échange cationique est limité par la diminution de la quantité de  $H_3O^+$  en solution.

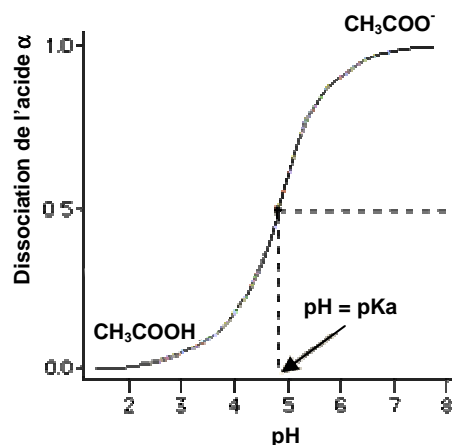


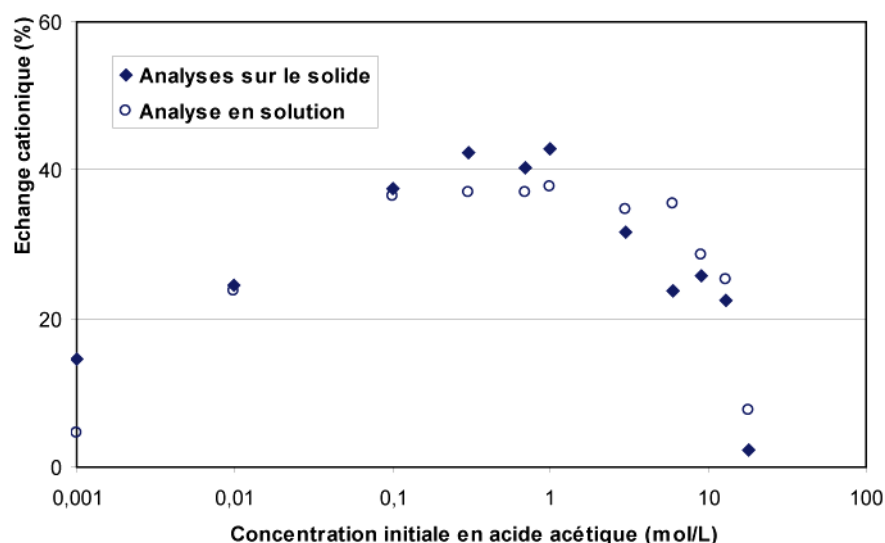
Figure V.3 : Courbe de dissociation de l'acide acétique en solution en fonction du pH.

En complément des mesures de la teneur d'azote dans l'argile, des analyses des cations en solution après interactions ont été réalisées par chromatographie ionique. Elles complètent les résultats obtenus précédemment. Pour des concentrations d'acide acétique inférieures à 1 mol/L, les quantités d'ammonium relargué en solution augmentent sensiblement avec l'augmentation de la concentration en acide. Au contraire, pour des concentrations supérieures à 1 mol/L, les quantités d'ammonium relargué en solution sont plus faibles. La figure V.4 compare l'évolution du taux d'échange en fonction de la concentration initiale en acide acétique mesuré dans le solide et en solution. Il a été calculé après 7 jours d'interaction :

- à partir de la concentration d'azote dans le solide ;
- à partir de la concentration d'ammonium dans le liquide.

Les résultats obtenus par les deux méthodes d'analyse sont comparables, principalement sur la zone de concentration en acide inférieure à 1 mol/L où les taux d'échanges sont identiques. La totalité de la quantité d'azote perdue par le solide au cours des interactions est relarguée sous forme  $NH_4^+$  et correspond donc bien au résultat d'un échange cationique partiel.

*Remarque* : Dans la suite de l'étude, la méthode de caractérisation des échanges retenue sera celle de quantification de l'ammonium du solide par le dosage de l'azote.



**Figure V.4 :** Comparaison de l'évolution de l'échange cationique en fonction de la concentration initiale en acide acétique (échelle logarithmique) à partir d'analyses réalisées sur le solide (concentration en azote dans l'argile) et sur la solution (concentration en ammonium) après les 7 jours d'interaction.

### V.1.1.3. Evolution de la distance basale

La figure V.5 représente les diffractogrammes de rayons X de l'argile ammoniée qui a interagi une semaine avec l'eau et l'acide acétique. Uniquement les diffractogrammes caractéristiques de concentrations en acide 0,01, 0,1, 1 mol/L et de l'acide acétique glacial sont représentés. Jusqu'à la concentration de 1 mol/L, l'augmentation de la distance basale est mise en évidence par un déplacement de la réflexion  $001$  vers les petits angles. La valeur  $d_{001}$  de l'argile qui a été au contact de l'acide acétique glacial (1,20 nm) est très voisine de celle de l'argile de départ en présence d'eau (1,19 nm).

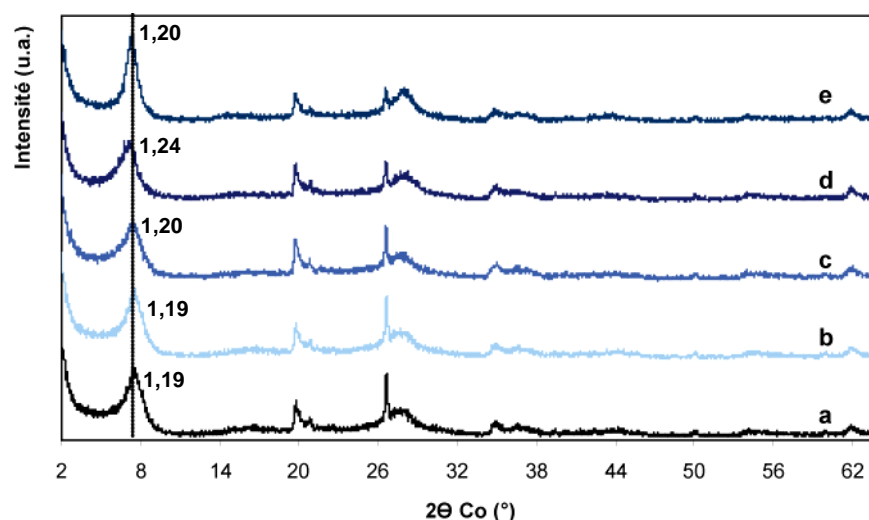


Figure V.5 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a), l'acide acétique en concentration 0,01 (b), 0,1 (c), 1 (d) et 17,4 mol/L (acide acétique glacial) (e).

L'ensemble des valeurs  $d_{001}$  obtenues est rassemblé dans le tableau V.3. La distance basale varie progressivement de 1,19 à 1,24 nm avec l'augmentation de la concentration en acide acétique, jusqu'à la concentration de 1 mol/L. Pour des concentrations supérieures, la distance basale diminue. On mesure par exemple 1,21 nm pour l'acide acétique 3 mol/L et 1,20 nm pour l'acide acétique 17,4 mol/L.

Tableau V.3 : Evolution de la distance basale avec la concentration en acide acétique. La référence est l'argile de départ en interaction avec l'eau.

C <sub>acide acétique</sub> (mol/L)	d <sub>001</sub> (nm)	C <sub>acide acétique</sub> (mol/L)	d <sub>001</sub> (nm)
Référence	1,19	1	1,24
0,001	1,19	3	1,22
0,01	1,19	6	1,22
0,1	1,20	9	1,20
0,3	1,20	13	1,20
0,7	1,22	17,4	1,20

En l'absence de fixation et d'intercalation, l'évolution de la distance interfoliaire est uniquement due à l'échange cationique partiel mis en évidence auparavant. La distance basale d'une montmorillonite totalement échangée avec l'hydronium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> est voisine de 1,26 nm (Glaeser *et al.*, 1960 ; Ferrage *et al.*, 2005), alors qu'elle est de 1,19 nm pour la SWy-2(NH<sub>4</sub>) préparée. Le remplacement partiel de l'ammonium par l'hydronium provoque donc une augmentation progressive de la distance basale. En conséquence, l'hydratation interfoliaire augmente.

#### **V.1.1.4. Conséquences sur l'hydratation et la deshydroxylation**

L'analyse thermo-gravimétrique a été réalisée sur l'échantillon d'argile ammoniée qui a interagi 7 jours avec l'acide acétique 1 mol/L. En comparant les courbes obtenues avant et après interaction (figure V.6 (a),(b)), on constate que les deux pics de déshydratation pointent à la même température (80°C), mais l'aire du pic de l'argile traitée est plus grande que l'aire du pic de l'argile originelle. L'échantillon traité contient donc une quantité plus grande d'eau que l'échantillon initial. Cette observation est en cohérence avec l'échange cationique partiel de l'ammonium par l'hydronium et l'augmentation de la distance basale après traitement. Le pic de décomposition thermique de l'ammonium observé à 327°C sur l'argile ammoniée est difficile à mettre clairement en évidence après interaction avec l'acide, notamment en raison de la diminution significative de la quantité d'ammonium dans l'argile après interaction. Cependant un pic très large et peu intense est pointé autour de 355°C. Ceci confirme qu'il existe une part d'ammonium qui ne s'échange pas. Au dessus de 400°C, l'argile ammoniée devient totalement protonée en raison de la décomposition de l'ensemble des ammonium ( $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$ ). Les argiles avant traitement acide ( $\text{NH}_4^+$  en interfoliaire) et après traitement ( $\text{NH}_4^+$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  en interfoliaire) deviennent donc identiques, uniquement composées de proton dans l'espace interfoliaire. Cela explique le fait que les deux courbes thermiques se chevauchent parfaitement entre 500 et 1000°C et confirme le modèle d'interaction limité aux échanges des ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

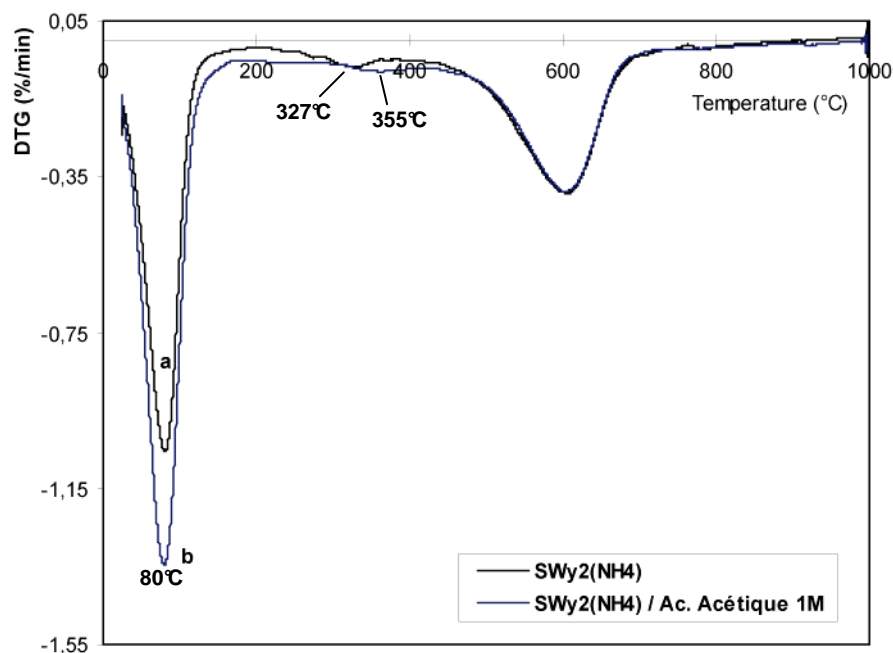


Figure V.6 : Analyses thermo-gravimétriques de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) (a) et de cette argile après 7 jours d'interaction avec l'acide acétique 1 mol/L (b)

## V.1.2. Comportement d'autres acides carboxyliques à courtes chaînes sur l'argile ammoniée

En complément de l'étude avec l'acide acétique, les interactions de l'argile ammoniée ont été étudiées avec les acides formique, chloroacétique et oxalique. En raison de l'effet limité des interactions avec les acides en concentration 0,001 mol/L et du caractère très particulier des très hautes concentrations plus rarement présentes dans les sites de stockage, la suite de l'étude a été limitée aux argiles en contact avec ces acides en concentration 0,01, 0,1 et 1 mol/L. De plus, les limites de solubilité des acides chloroacétique et oxalique disponibles sous forme solide à l'origine réduisent la gamme de concentrations disponibles.

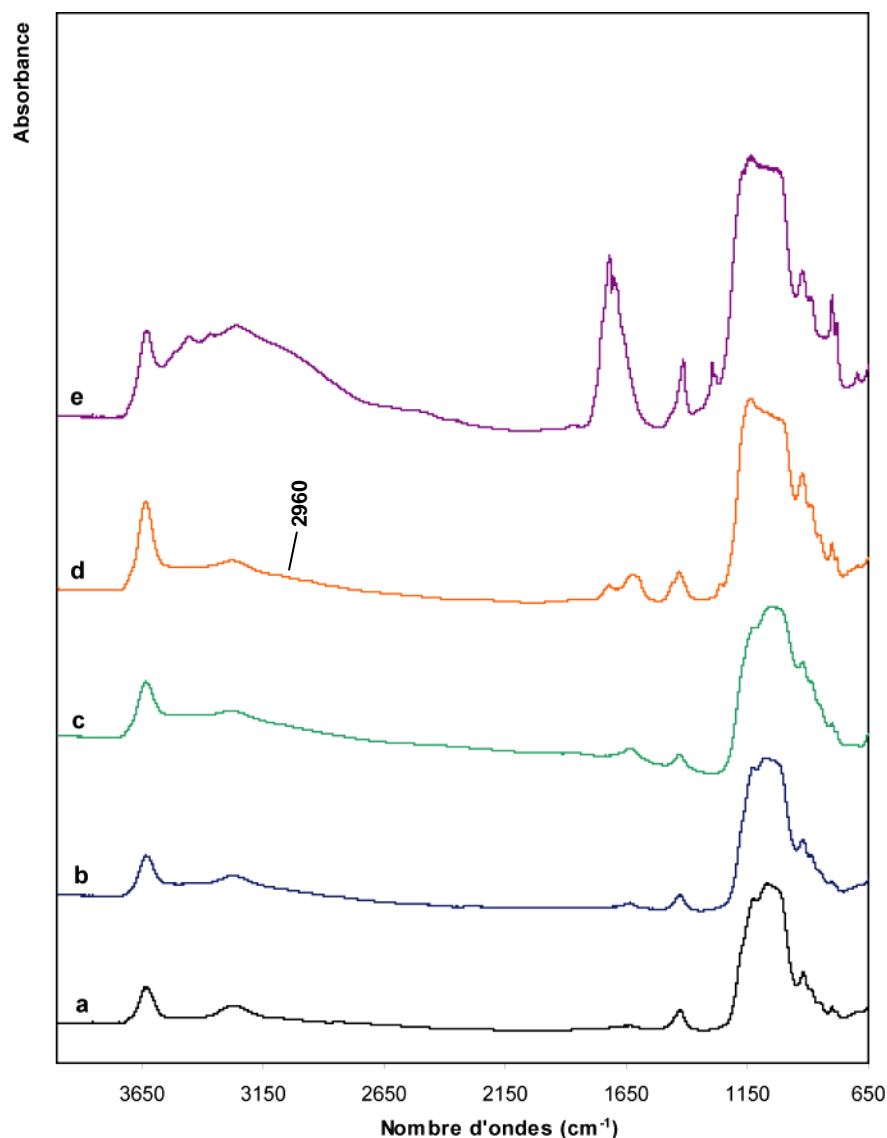
## V.1.3. Résultats

### V.1.3.1. Interactions avec l'acide formique

Comme précédemment avec l'acide acétique, les analyses chimiques des échantillons d'argile ammoniée ne montrent pas de changements particuliers après interaction en comparaison de l'échantillon d'argile ammoniée initiale (annexe 2). Les spectres infrarouge (figures V.7 (c)) montrent comme pour l'acide acétique uniquement une diminution de



l'intensité relative de la bande de déformation H-N-H à  $1426\text{ cm}^{-1}$  après l'interaction, ce qui correspond à une diminution de la quantité d'ammonium dans l'argile.



**Figure V.7 : Spectres infrarouge de l'argile ammoniée après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence), l'acide acétique (b), l'acide formique (c), l'acide chloroacétique (d) et l'acide oxalique (e). Tous les acides sont en concentration 1 mol/L.**

Les mêmes tendances que dans le cas de l'acide acétique sont déduites des analyses LECO (annexe 1) : concentration constante de carbone et diminution de la teneur d'azote dans l'argile après traitements. Cela confirme l'absence de fixation sur l'argile et un échange des cations ammonium de l'argile au profit de l'hydronium. En raison d'un pKa plus faible ( $\text{pK}_a=3,8$ ), le pH des solutions est plus bas que pour l'acide acétique, entre 1,8 et 3,1.

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons d'argile après interactions avec l'acide formique sont représentés sur la figure V.8. L'argile ammoniée qui a interagi une semaine avec l'eau est utilisée comme référence de départ. Comme précédemment avec l'acide acétique, la distance basale augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration en acide à cause de l'échange cationique partiel. Pour l'acide formique ( $pK_a = 3,80$ ) la distance basale augmente, de 1,19 à 1,32 nm pour la concentration 1 mol/L alors que pour la même concentration on avait  $d_{001}=1,24$  nm pour l'acide acétique.

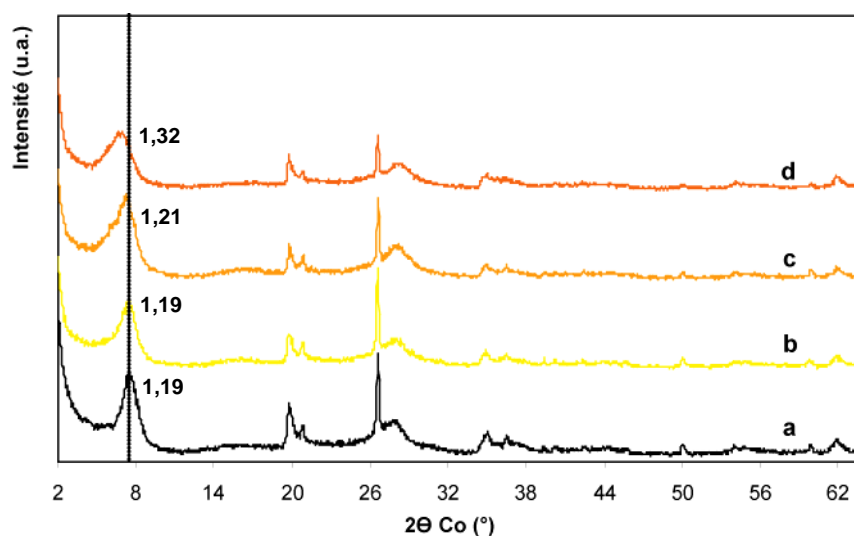


Figure V.8 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a), l'acide formique en concentration 0,01 (b), 0,1 (c), 1 (d).

L'analyse thermo-gravimétrique de l'échantillon d'argile ammoniée qui a interagi 7 jours avec l'acide formique 1 mol/L est représentée figure V.9 (c). La courbe thermique obtenue avec l'échantillon mis en contact avec l'acide formique 1 mol/L est très proche de celle obtenue avec l'échantillon mis en contact avec l'acide acétique 1 mol/L. Cependant avec l'acide formique, le pic de déshydratation est pointé à une température légèrement plus haute : 86°C (80°C avec l'acide acétique). L'aire de ce pic est supérieure dans le cas de l'acide formique en accord avec une quantité d'eau plus importante dans l'échantillon. Le pic de décomposition thermique de l'ammonium après l'interaction est très peu visible. Le pic endothermique de déshydroxylation pointe sensiblement à la même valeur que pour l'acide acétique (605°C).

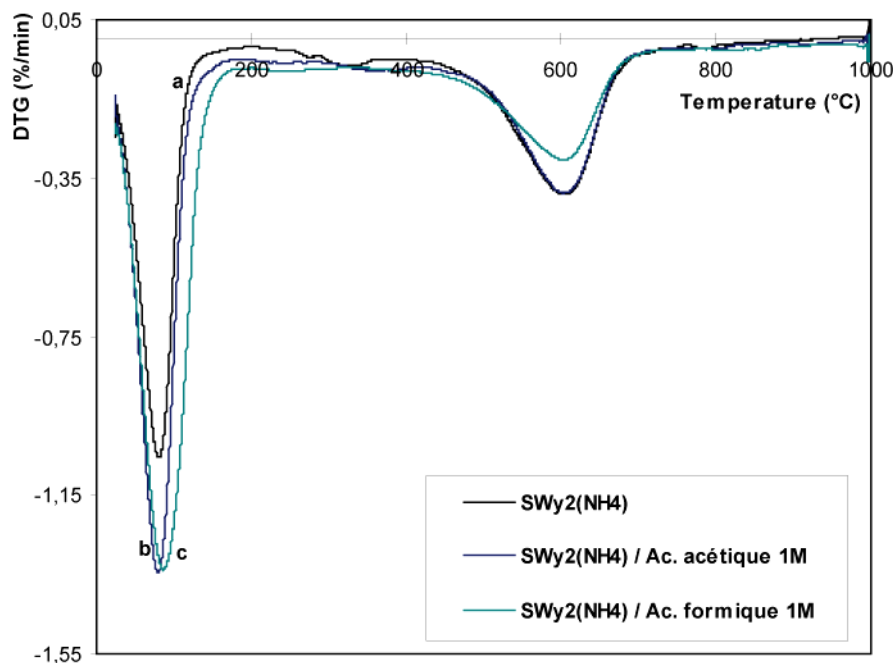
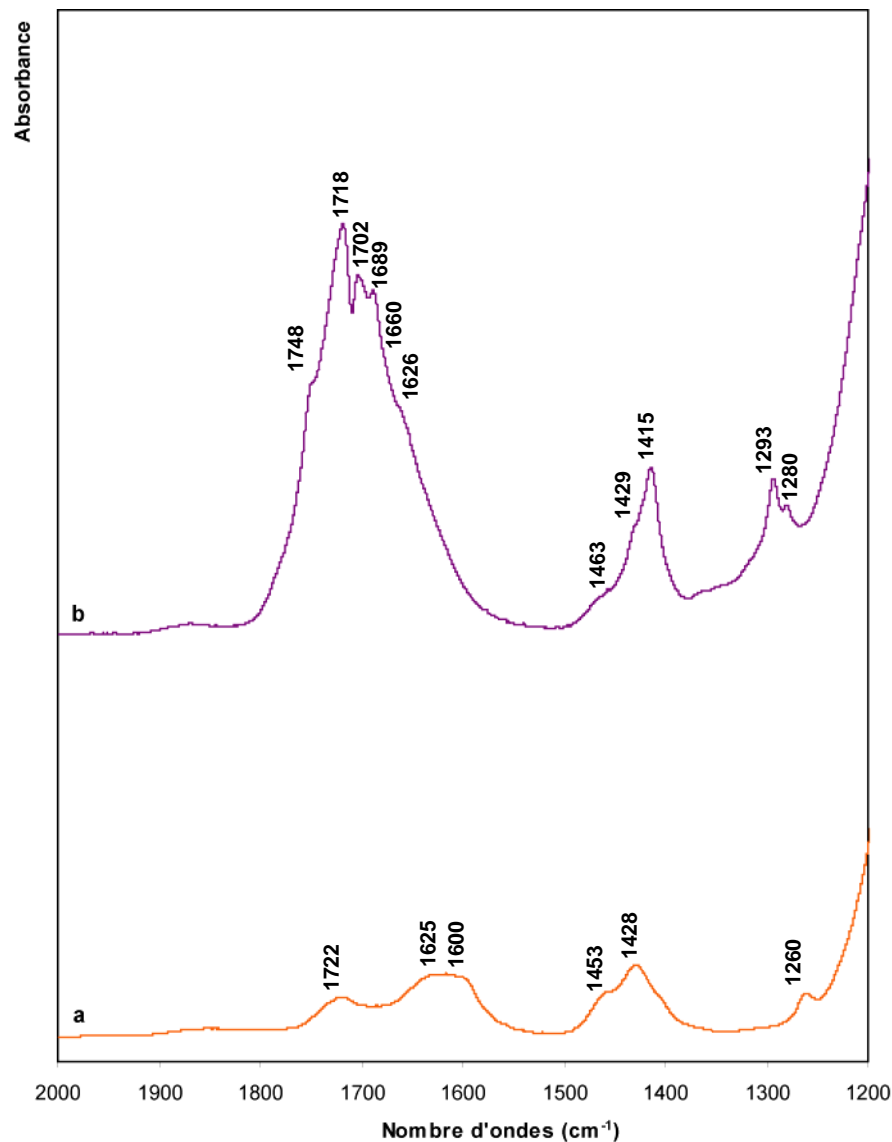


Figure V.9 : Analyses thermo-gravimétrique de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) (a) et de cette argile après 7 jours d'interaction avec l'acide acétique 1 mol/L (b) et l'acide formique 1 mol/L (c).

#### V.1.3.2. Interactions avec l'acide chloroacétique

Les analyses de l'azote dans l'argile après interaction avec l'acide chloroacétique montre une diminution de la concentration en ammonium avec l'augmentation de la concentration en acide et donc avec la diminution du pH (annexe 1). Comme précédemment, il existe un échange entre les cations ammonium avec les ions hydronium. Mais contrairement à l'acide acétique ou formique, les spectres infrarouge des échantillons traités montrent des bandes nouvelles, que l'on peut attribuer à partir des travaux de Lin-Vien *et al.* (1991) : une faible bande à 2960 cm<sup>-1</sup> attribuable aux bandes d'élongation de CH (figure V.7 (d)), une large bande à 1722 cm<sup>-1</sup> due aux bandes d'élongation de C=O et une large bande autour de 1625 cm<sup>-1</sup> (figure V.10 (a)). Une autre bande existe à 1428 cm<sup>-1</sup> avec un net épaulement à 1453 cm<sup>-1</sup>. Il est à noter que dans l'intervalle de fréquence 1410-1470 cm<sup>-1</sup> de nombreuses bandes se chevauchent : les bandes de déformation de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, les bandes de cisaillement (scissoring) de CH<sub>2</sub> et une combinaison possible des bandes d'élongation de CO et de déformation dans le plan de H-O-C. De plus, la bande d'élongation symétrique de l'ion carboxylate se trouve également dans ce domaine ; Max et Chapados (2004) donnent la valeur 1406 cm<sup>-1</sup> avec une précision de 12 cm<sup>-1</sup> pour cette raie. En raison de ces chevauchements, la diminution de la quantité d'ammonium dans l'argile caractérisée par une bande à 1426 cm<sup>-1</sup> ne peut pas vraiment être confirmée avec les analyses infrarouge. Une

bande d'intensité moyenne est aussi observée à  $1260\text{ cm}^{-1}$  et peut être attribuée à la bande de déformation ( $\delta_{\text{wagging}}$ ) de  $\text{CH}_2$  qui présente une absorption forte entre  $1240$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$  en présence de chlore (Lin-Vien *et al.*, 1991).



**Figure V.10 : Zoom sur la zone  $1200\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  des spectres infrarouge de l'argile ammoniée après 7 jours d'interaction avec l'acide chloroacétique (a) et l'acide oxalique (b). Tous les acides sont en concentration 1 mol/L.**

La quantité d'acide sorbé, analysée à partir de la concentration en carbone dans l'argile obtenue avec l'appareillage LECO (annexe 1), montre qu'avec la concentration 0,01 mol/L, la concentration en carbone après interaction est identique à la concentration obtenue après le traitement à l'eau. Les molécules d'acide ne sont donc pas adsorbées ou pas suffisamment fixées sur l'argile à ces concentrations pour résister au rinçage. Pour les

concentrations supérieures à 0,01 mol/L, la quantité sorbée augmente significativement avec l'augmentation de la concentration en acide.

Malgré une fixation d'acide, les diffractogrammes de rayons X représentés figure V.11 suivent globalement la même évolution que les diffractogrammes obtenus après interaction avec les acides acétique et formique. Le décalage de la réflexion *001* est plus important que précédemment, la distance basale atteignant 1,39 nm pour la concentration 1 mol/L.

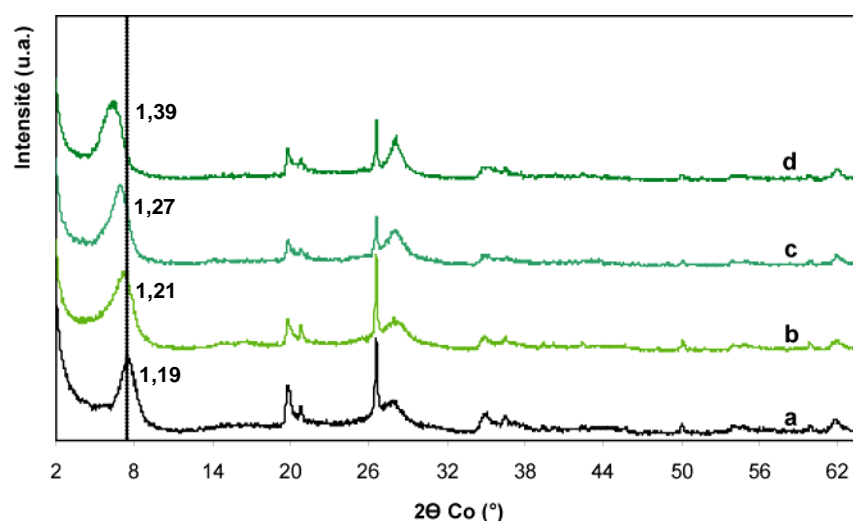


Figure V.11 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a), l'acide chloroacétique en concentration 0,01 (b), 0,1 (c), 1 (d) mol/L.

### V.1.3.3. Interactions avec l'acide oxalique

Comme dans le cas de l'acide chloroacétique, une forte diminution de la concentration en cation NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dans les échantillons traités est observée (annexe 1) et justifie l'échange cationique des NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de départ. De plus, la quantité de carbone dans l'échantillon traité augmente avec la concentration de l'acide (annexe 1) et met en évidence une fixation de l'acide oxalique sur l'argile. Les spectres infrarouge de l'échantillon d'argile ammoniée après interaction avec l'acide oxalique 1 mol/L (figures V.10 (b)) montrent une large bande centrée autour de 1700 cm<sup>-1</sup>. Cette bande est composée de trois contributions à 1718 cm<sup>-1</sup>, 1702 cm<sup>-1</sup> et 1689 cm<sup>-1</sup>, de deux faibles épaulements à 1748 et 1660 cm<sup>-1</sup> et d'un très faible épaulement à 1626 cm<sup>-1</sup>. Ce spectre présente aussi deux nouvelles bandes en comparaison du spectre original de SWy-2(NH<sub>4</sub>) : une dans l'intervalle 1500 – 1350 cm<sup>-1</sup> avec des composantes à 1463 cm<sup>-1</sup>, 1429 cm<sup>-1</sup> et 1415 cm<sup>-1</sup> et une autre entre 1350 et 1250 cm<sup>-1</sup> avec

deux contributions à 1293 et 1280  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes additionnelles observées confirment que des nouvelles liaisons moléculaires existent après le traitement. Une nouvelle fois, en raison de nombreux chevauchements dans la région 1500 – 1350  $\text{cm}^{-1}$  et du très fort taux d'échange cationique de l'ammonium observé après le traitement avec l'acide oxalique, la bande de déformation de H-N-H à 1431  $\text{cm}^{-1}$  n'est pas visible sur le spectre infrarouge car elle est probablement de très faible intensité.

Les diffractogrammes de rayon X de l'argile ammoniée en interaction avec l'acide oxalique représentés figure V.12 montrent des différences significatives avec les cas précédents. Avec l'augmentation de la concentration, la réflexion 001 devient plus fine et le déplacement vers les bas angles est plus modéré (de 1,19 à 1,26 nm).

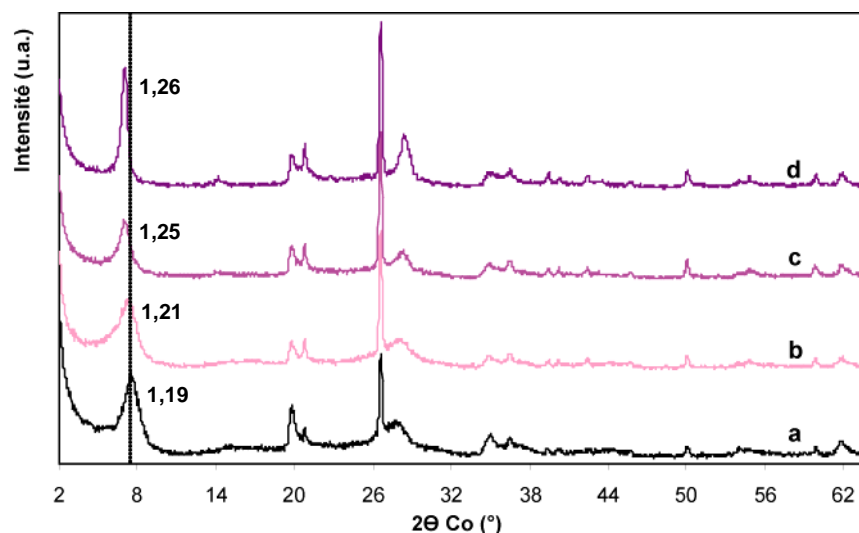


Figure V.12 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a), l'acide oxalique en concentration 0,01 (b), 0,1 (c), 1 mol/L (d).

## V.1.4. Discussion

### V.1.4.1. Evolution du taux d'échange avec le pH

Le taux d'échange est obtenu à partir de la quantité d'ammonium dans l'argile après interaction avec les acides en différentes concentrations divisé par la quantité d'ammonium dans l'échantillon initial de SWy-2(NH<sub>4</sub>), quantités d'ammonium déterminées à partir des concentrations d'azote dans l'argile. L'évolution de ce taux d'échange avec le pH de la solution après 7 jours d'interaction est représentée figure V.13. Celle-ci montre une même tendance pour les quatre acides étudiés : une augmentation monotone du taux d'échange

avec la diminution du pH indépendamment de l'adsorption. Pour une même concentration entre les différents acides, l'échange cationique est différent en raison de différences d'acidité des solutions (pKa différents). Par exemple, avec la concentration 1 mol/L, les taux d'échange après interactions sont d'environ 43% pour l'acide acétique (pH=2,5), de 71% pour l'acide formique (pH=1,8), de 85% pour l'acide chloroacétique (pH=1,4) et de 91% pour l'acide oxalique (pH=1,1).

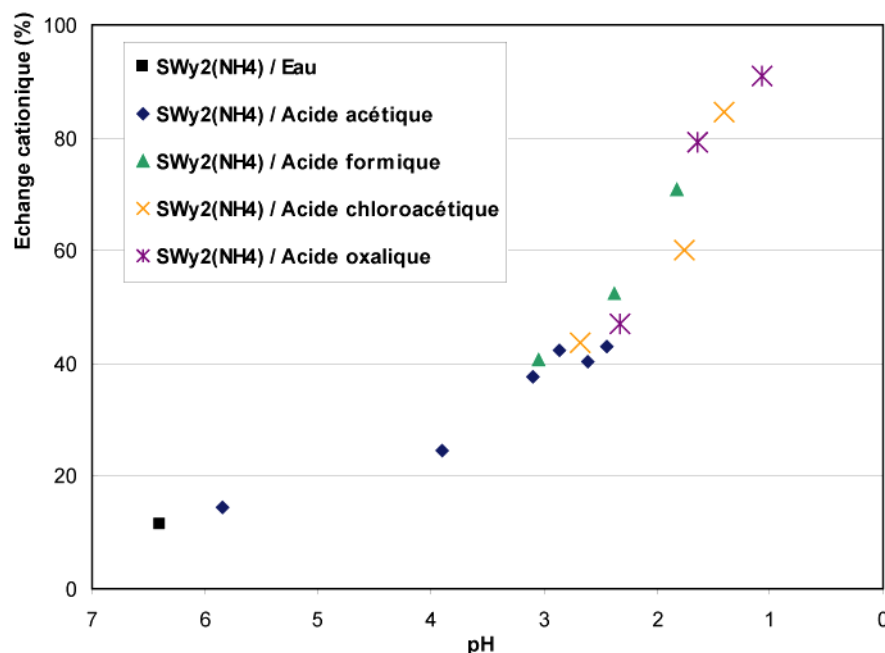


Figure V.13 : Evolution du taux d'échange cationique en fonction du pH de la solution après interaction.

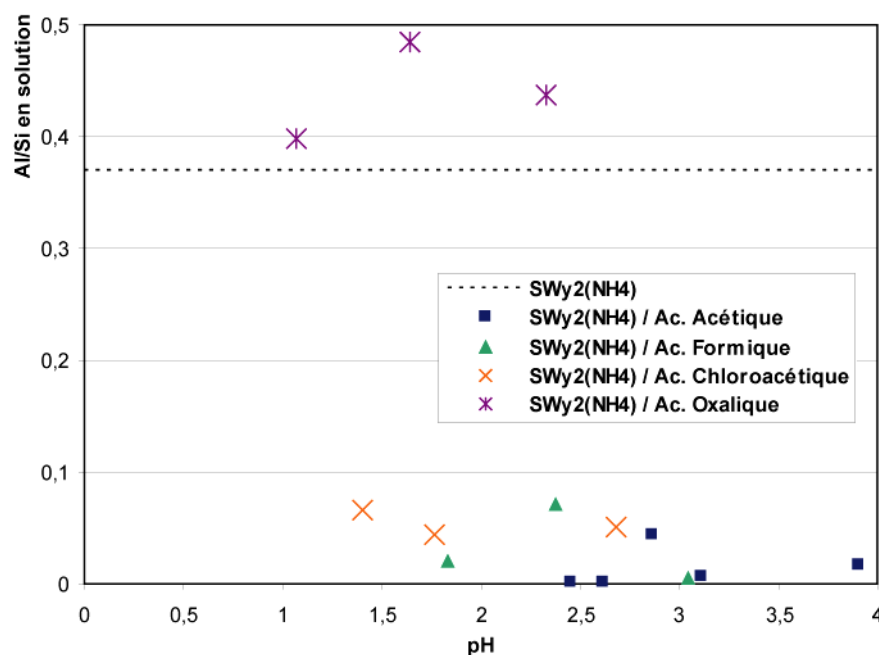
#### V.1.4.2. La destruction de l'argile sous condition acide

Des solutions acides peuvent entraîner la destruction des couches octaédriques et tétraédriques. La dissolution même partielle de l'argile conduit ainsi à la présence de cations en solution qui peuvent venir participer au processus d'échange cationique. Le tableau en annexe 2 donne les compositions chimiques des argiles après interaction, toujours mesurées par ICP-AES. Ces analyses montrent que la chimie des argiles est relativement constante après interaction de l'argile ammoniée avec les acides acétique, formique et chloroacétique. Pour ces trois acides, la dissolution de l'argile est donc limitée, et l'effet de la concentration est également relativement modéré. Dans l'échantillon original, le rapport Al/Si est de 0,37. Les rapports Al/Si obtenus après interaction sont très proches de cette valeur. Par contre, dans le cas de l'acide oxalique, le ratio Al/Si décroît et atteint 0,33. Une destruction partielle

de la couche octaédrique préférentiellement à la couche tétraédrique est donc envisagée pour l'acide oxalique.

La destruction des couches tétraédrique et octaédrique est difficile à quantifier avec seulement les analyses globales de la phase solide sans différenciation des cations présents dans les couches de ceux présents dans l'espace interfoliaire. Pour aller plus loin dans la compréhension de la dissolution, les concentrations de chacune des espèces présentes en solution ont été mesurées par ICP-AES après interaction et sont rassemblées en annexe 3. Dans ce tableau, les concentrations ont été ramenées en pourcentage de la quantité initiale. La figure V.14 montre l'évolution avec le pH du rapport massique Al/Si obtenu en solution. Après 7 jours dans l'eau la quantité d'espèce en solution est très faible. Du fait de l'absence d'aluminium en solution, le rapport Al/Si est proche de 0. Après interaction avec les acides acétique, formique et chloroacétique, le rapport Al/Si est très faible et varie entre 0 et 0,1, ce qui est caractéristique d'une dissolution partielle plus importante des couches tétraédriques par rapport aux couches octaédriques. La quantité d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  observée en solution est en effet très faible. Ces résultats sont en concordance avec les travaux de Huang et Keller (1971) sur la dissolution des minéraux argileux avec des acides organiques dilués (acides aspartique, citrique, salicylique, tartarique et tannique) à température ambiante. Les minéraux argileux se dissolvent de manière incongruente, Si préférentiellement à Al dans l'eau et dans tous les acides utilisés. Pour ces trois acides la dissolution croît avec l'augmentation de la concentration mais il est important de préciser qu'elle reste très modérée. La quantité de silicium en solution atteint au maximum 2,1, 3,3 et 4,1 mg de silicium par gramme d'argile initiale avec respectivement les acides acétique, formique et chloroacétique en concentration 1 mol/L (annexe 3). La quantité d'aluminium en solution est très faible, et atteint au maximum 0,3 mg d'aluminium par gramme d'argiles avec l'acide chloroacétique 1 mol/L (annexe 3).





**Figure V.14 : Evolution du rapport Al/Si en solution après interaction en fonction du pH de la solution avec les différents acides en différentes concentrations. La valeur initiale du rapport Al/Si dans l'argile de départ SWy-2(NH<sub>4</sub>) est rappelée comme référence.**

Dans le cas de l'acide oxalique les résultats sont tout de même légèrement différents. La dissolution est plus importante (annexe 3). Le rapport Al/Si varie entre 0,4 et 0,5 ce qui montre cette fois une plus faible dissolution des couches tétraédriques en comparaison des couches octaédriques. Ces résultats sont en accord avec ceux de Chin et Mills (1991) qui ont travaillé sur l'effet des acides organiques à faibles poids moléculaires sur la dissolution de la kaolinite. Ils soulignent notamment qu'avec le ligand oxalate, l'aluminium est relargué plus vite que le silicium. Afin de mieux comprendre cette dissolution de l'argile par l'acide oxalique, nous avons étudié plus particulièrement les trois bandes identifiées dans la zone de déformation angulaires des OH : les vibrations Al-Al-OH (918 cm<sup>-1</sup>), Al-Fe-OH (882 cm<sup>-1</sup>) et Al-Mg-OH (850 cm<sup>-1</sup>). Le tableau V.4 représente les résultats obtenus après la déconvolution de chacune de ces bandes. L'augmentation générale de la largeur à mi-hauteur des bandes infrarouge est significative d'une destruction de l'argile. Ces observations justifient notamment la présence de l'aluminium, du magnésium et du fer retrouvé en solution après interaction. L'aire des bandes exprimée en pourcentage relatif nous renseigne sur les « quantités » relatives des groupements Al-Al-OH, Al-Mg-OH et Al-Fe-OH et sur l'éventuelle dissolution préférentielle de certaines espèces. D'une manière générale, nous observons une diminution du nombre de groupements Al-Al-OH et une augmentation relative de Al-Mg-OH et Al-Fe-OH. Dans la couche octaédrique la dissolution des Al-Al-

OH par l'acide oxalique semble favorisée par rapports aux autres. Ces résultats confirment la présence d'aluminium en solution après les interactions.

**Tableau V.4 : Comparaisons des largeurs à mi-hauteur et des aires des bandes de vibrations Al-Al-OH ( $918\text{ cm}^{-1}$ ), Al-Fe-OH ( $882\text{ cm}^{-1}$ ) et Al-Mg-OH ( $850\text{ cm}^{-1}$ ) dans le spectre infrarouge de l'argile avant et après traitement avec l'acide oxalique 1 mo/L**

	Al-Mg-OH $850\text{ cm}^{-1}$	Al-Fe-OH $882\text{ cm}^{-1}$	Al-Al-OH $918\text{ cm}^{-1}$
	<b>Largeur à mi-hauteur (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>		
<b>SWy-2(NH<sub>4</sub>) avant interaction</b>	22,06	23,55	26,21
<b>SWy-2(NH<sub>4</sub>) après interaction</b>	35,40	28,39	31,11
	<b>Aire des bandes (% relatif)</b>		
<b>SWy-2(NH<sub>4</sub>) avant interaction</b>	14,28	29,97	55,75
<b>SWy-2(NH<sub>4</sub>) après interaction</b>	17,17	36,96	45,87

#### V.1.4.3. Nature des cations de compensation dans le processus d'échange

Pour déterminer la part exact de calcium, de sodium, de potassium, de magnésium, de manganèse, de fer, d'aluminium et de silicium comme cation de compensation, la concentration de ces cations est mesurée dans la solution par ICP-AES après un échange total avec le complexe de cuivre (méthode décrite dans le chapitre III). La quantité d'ammonium comme cation de compensation a été obtenue à partir des analyses LECO sur le solide (annexe 1). La figure V.15 montre la part de chaque cation dans les sites d'échanges pour les différentes valeurs du pH de la solution lors de l'interaction. Quelque soit le pH, le sodium et le potassium ne sont pas présents dans l'espace interfoliaire. Le fer également, même si sa quantité augmente très légèrement pour les pH inférieurs à 2 pour atteindre au maximum 4 meq/100 g (pH=1,1). Une faible quantité de magnésium est également détectée, dont la valeur est stable autour de 8 meq/100g. Dans l'intervalle de pH 7 – 3, la quantité de cation ammonium diminue lentement avec l'augmentation de l'acidité. Un échange cationique progressif entre les ions ammonium et hydronium existe. Dans des milieux plus acides (pH<3) les cations aluminium sont présents en solution et leur quantité dans les sites compensateurs augmente fortement quand le pH diminue. Cette augmentation est accompagnée par une forte chute de la quantité d'ammonium. Avec une acidité croissante, nous obtenons donc différents types de montmorillonites, directement dépendants de la quantité échangée et de la nature du cation compensateur : du départ sous forme d'argile totalement ammoniée jusqu'à des pH de l'ordre de 2,4, la montmorillonite est principalement composée d'ammonium et d'hydronium comme cation compensateur. Entre des pH de 2,4 et 1,5, trois cations compensateurs principaux coexistent :  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Al}^{3+}$ . Pour des pH

inférieurs à 1,5, la montmorillonite contient essentiellement des ions aluminium comme cations compensateurs.

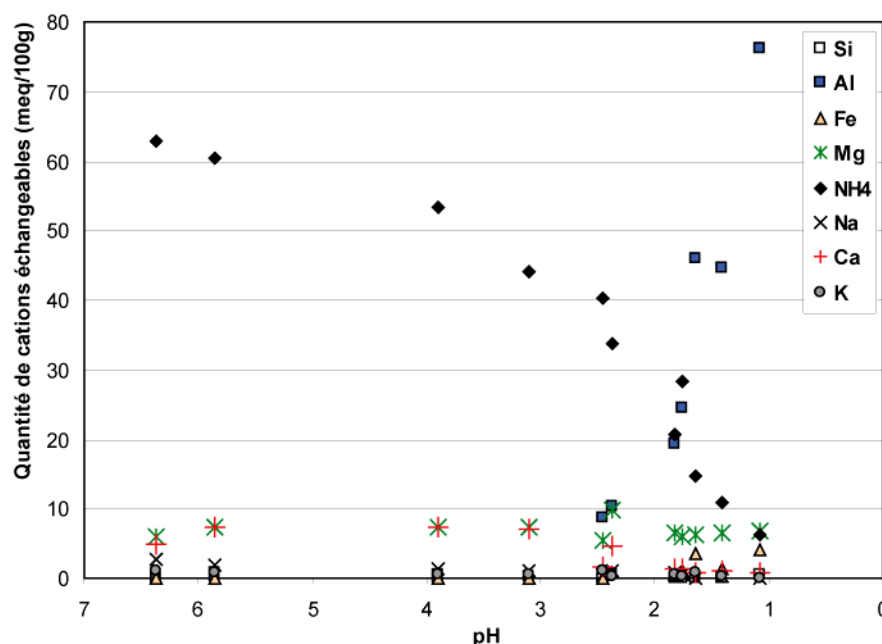


Figure V.15 : Quantité de chaque espèce en position échangeable en meq/100g en fonction du pH décroissant.

L'aluminium en position interchangeable peut avoir plusieurs origines. En solution, la dissolution partielle, de l'argile conduit à la présence d'aluminium en solution qui va intervenir dans le processus d'échange. De plus, l'argile protonée est instable et se transforme spontanément même à l'état solide. En effet, de nombreux travaux ont traité de la stabilité chimique des suspensions d'argile saturées avec des ions  $H^+$  ou  $H_3O^+$  (Laudelout et Eeckman, 1958 ; Coleman et Craig, 1961; Eeckman et Laudelout, 1961; Davis *et al.*, 1962 ; Miller, 1965 ; Janek et Komadel, 1993 ;). Ces travaux ont montré que l'échange des cations interfoliaires par le proton est une réaction rapide comparée à la dissolution des couches et que les protons à la surface des particules et dans l'espace interfoliaire « attaquent » ces couches. Les montmorillonites protonées sont ainsi des matériaux instables, qui sont partiellement transformée en montmorillonite alumineuse ou magnésienne, c'est-à-dire contenant des cations  $H_3O^+$ ,  $Al^{3+}$  et  $Mg^{2+}$  en position interfoliaire. Après l'échange  $NH_4^+$  par  $H_3O^+$ , ce phénomène intervient à différents degrés dans nos échantillons. De plus, Coleman et Craig (1961) et Eeckman et Laudelout (1961) ont notamment mis en avant que l'autotransformation de la montmorillonite protonée était favorisée par l'augmentation de la température au dessus de  $30^\circ C$ . Notre séchage de l'argile après interaction à  $40^\circ C$  est donc un facteur supplémentaire pour favoriser cette instabilité.

#### V.1.4.4. Evolution de la distance basale avec le taux d'échange

##### ⇒ Acides acétique et formique

Nous étudierons d'abord le comportement de l'argile ammoniée avec les acides acétique et formique. L'évolution de la distance basale en fonction du taux d'échange est reportée sur la figure V.16 (a) et peut être décomposée en différents domaines. En dessous de 40% de taux d'échange, la distance basale est quasiment constante autour de 1,19 nm ce qui correspond à la valeur initiale de la distance basale de la SWy-2(NH<sub>4</sub>). Au dessus de 40% de taux d'échange, une augmentation progressive, limitée mais significative de la  $d_{001}$  est observée de 1,19 à environ 1,24 nm (cas de l'interaction avec l'acide acétique en concentration 1 mol/L, pH=2,5). Pour des milieux encore plus acides, l'augmentation continue et  $d_{001}$  atteint 1,33 nm pour un taux d'échange de 71% (acide formique en concentration 1M – pH=1,8).

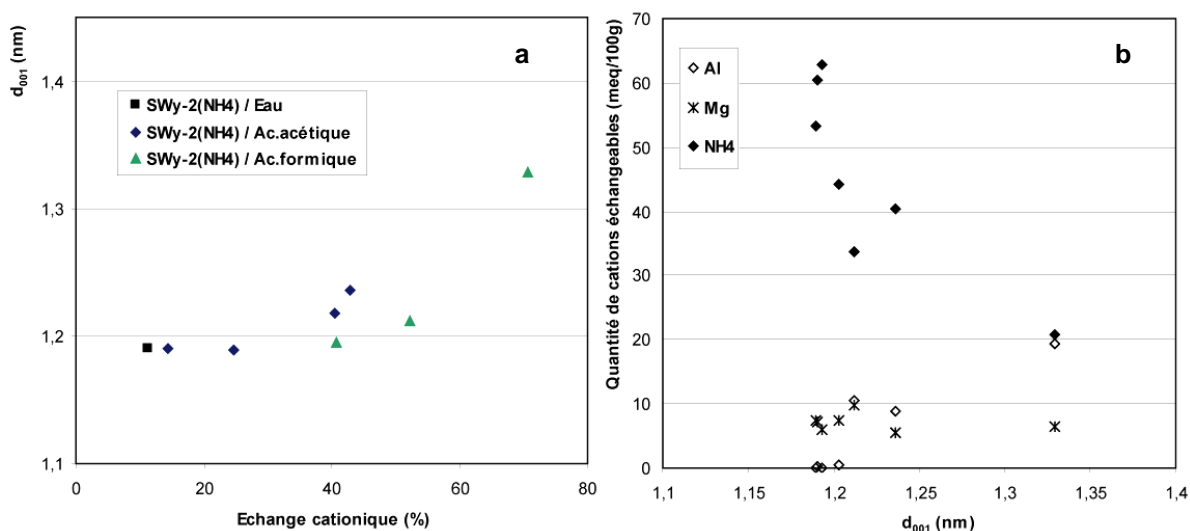


Figure V.16 : a/ Evolution de la distance basale avec le pourcentage d'échange cationique pour l'argile ammoniée après interactions avec les acides acétique et formique. b/ Quantité des espèces dominantes en position échangeable en fonction de la distance basale.

Sachant que l'espacement basal de la montmorillonite protonée est autour de 1,26 nm (Glaeser *et al.*, 1960 ; Ferrage *et al.*, 2005) et que nous avons mesuré celui de l'argile totalement échangée Al à 1,50 nm, l'évolution de la distance  $d_{001}$  peut être interprétée de la façon suivante. En dessous 40% de taux d'échange, l'augmentation de la distance  $d_{001}$  est due à un échange partiel de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> pour H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. A partir de 40%, les cations aluminium apparaissent comme cations compensateurs dans l'argile (figure V.16 (b)). Dès 50% de taux d'échange, l'espace basal des argiles traitées dépasse la valeur de 1,26 nm d'une argile protonée (figure V.16 (a)). La coexistence de l'ammonium, de l'hydronium et de

l'aluminium comme cations compensateurs principaux existe (figure V.16 (b)). En plus de l'augmentation de la distance interfoliaire  $d_{001}$ , la largeur à mi-hauteur de la réflexion  $001$  augmente légèrement, caractéristique d'une diminution de l'homogénéité des feuillets empilés (interstratification de feuillets  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) (figure V.16 (b)).

### ⇒ **Acide chloroacétique**

Le comportement de la réflexion  $001$  après interaction avec l'acide chloroacétique est très proche de celui observé avec les acides acétique et formique. La figure V.17 (a) montre qu'à environ 44% d'échange cationique (acide chloroacétique en concentration 0,01 mol/L et pH=2,7) la distance basale est 1,21 nm et augmente continuellement pour atteindre environ 1,39 nm à 85% d'échange (acide chloroacétique en concentration 1 mol/L et pH=1,4). Cette évolution de l'espace interfoliaire peut s'expliquer simplement par l'échange cationique. Sous conditions acides, les cations  $\text{NH}_4^+$  sont d'abord échangés avec  $\text{H}_3\text{O}^+$ , puis un échange avec  $\text{Al}^{3+}$  apparaît pour les plus fortes conditions acides. Les larges réflexions  $001$  obtenues en DRX (figure V.11) sont dûes à une interstratification de monocouches et de bicouches d'eau dans l'espace interfoliaire en raison de la présence de différents cations ( $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{NH}_4^+$  s'entourant plutôt d'une couche d'eau et  $\text{Al}^{3+}$  de deux couches d'eau dans les conditions ambiantes, figure V.17 (b)). Pour le très fort taux d'échange (environ 85 %) obtenu avec l'acide chloroacétique 1 mol/L, la distance  $d_{001}$  de 1,39 nm correspond à un état intermédiaire entre 1 et 2 couches avec majoritairement des cations aluminium et hydronium comme cations compensateurs. Les évolutions de la distance  $d_{001}$  avec le taux d'échange (figure V.17 (a)) et des quantités d'espèces dominantes en position échangeable en fonction de la distance basale (figure V.17 (b)) s'interprètent de la même façon que pour les acides acétique et formique. Ceci suppose que l'acide chloroacétique fixé l'est essentiellement à la surface des particules et sur les faces latérales. L'espace basal n'étant affecté que par l'échange cationique.

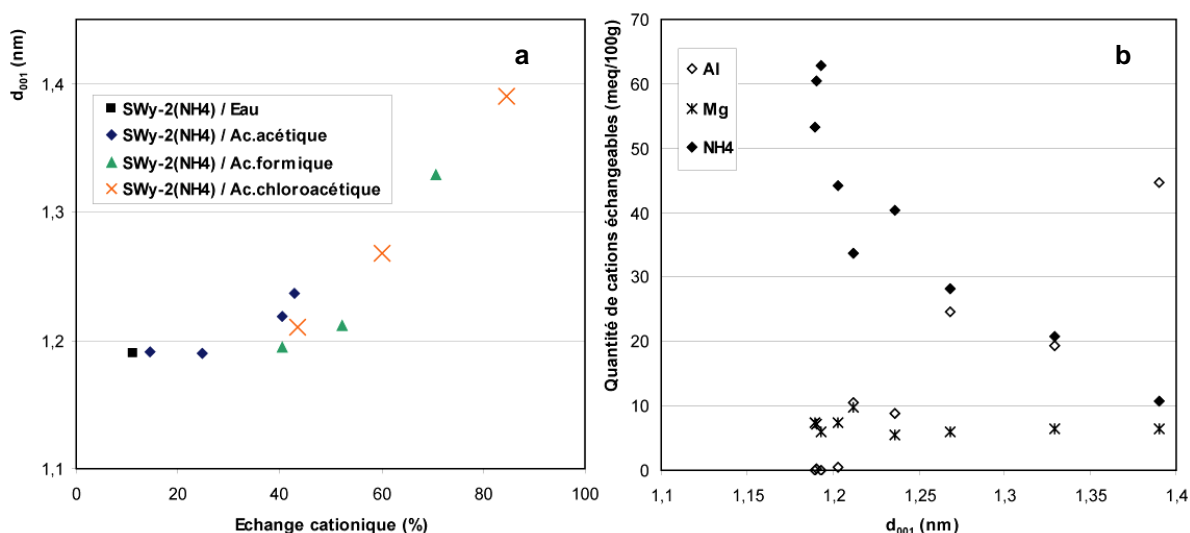
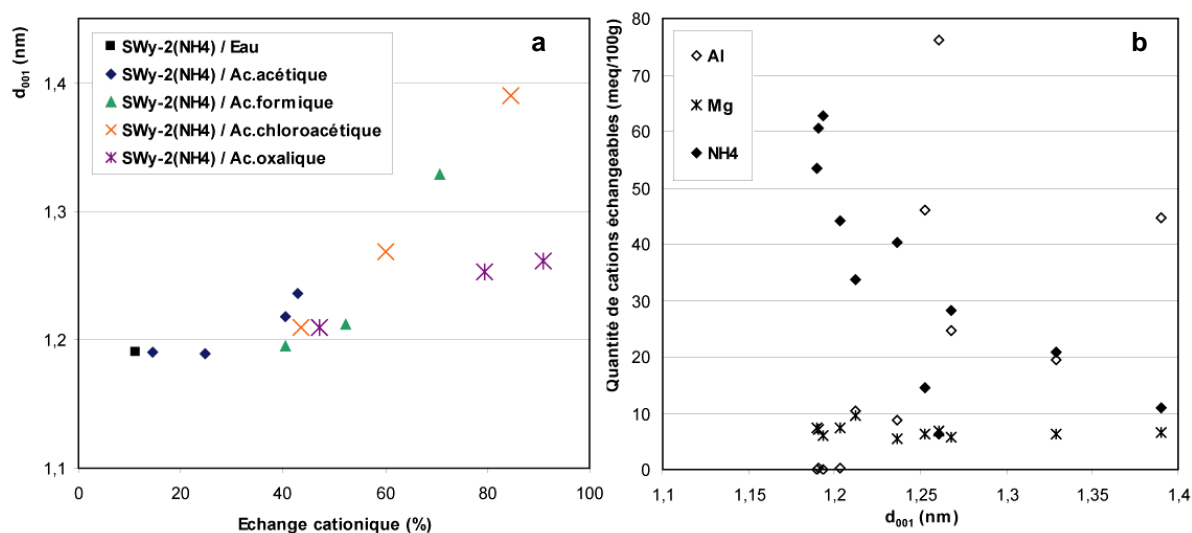


Figure V.17 : a/ Evolution de la distance basale avec le pourcentage d'échange cationique pour l'argile ammoniée après interactions avec les acides acétique, formique et chloroacétique. b/ Quantité des espèces dominantes en position échangeable en fonction de la distance basale.

Yariv et Shoval (1982) ont travaillé sur l'association entre les acides gras et la montmorillonite, et ils ont identifié deux types distincts d'interaction. Dans la première situation la molécule est sous forme neutre,  $\text{RCOOH}$ , et caractérisée par une bande d'absorption en infrarouge comprise entre  $1660$  et  $1725 \text{ cm}^{-1}$ . Dans l'autre cas, la molécule est sous forme anionique,  $\text{RCOO}^-$ , et caractérisée par deux bandes d'absorption entre  $1420$  et  $1610 \text{ cm}^{-1}$ . Ces deux cas sont identifiés dans nos spectres infrarouge (figures V.7 (d), V.10 (b)). La bande observée à  $1722 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des groupes  $\text{COOH}$ . Le lien est réalisé par une liaison hydrogène entre l'oxygène d'un groupe carbonyle et l'hydrogène d'une molécule d'eau ou entre l'hydrogène d'un groupe hydroxyle de l'acide et l'oxygène de l'eau ou de la couche silicatée (Yariv et Shoval, 1982 ; Yariv, 1996). Les bandes caractéristiques de l'anion  $\text{RCOO}^-$  sont présentes à  $1600$  et  $1453 \text{ cm}^{-1}$  (figure V.10 (b)). Ces absorptions peuvent être attribuées à un lien entre un groupe  $\text{COO}^-$  et un hydroxyle de la couche octaédrique sur les faces latérales, ou à un lien entre un groupe  $\text{COO}^-$  et un cation échangeable, par l'intermédiaire ou non d'une molécule d'eau en surface de l'argile (Yariv et Shoval, 1982).

### ⇒ Acide oxalique

La figure V.18 (a) montre qu'en dessous 50% de taux d'échange la distance  $d_{001}$  augmente lentement comme précédemment, mais au dessus 50% d'échange cationique, son comportement est différent du comportement observé avec les autres acides. La distance  $d_{001}$  n'augmente plus fortement. Elle atteint environ 1,26 nm à 80% et reste constante à cette valeur, malgré de grandes quantités d'aluminium mesurées en position interfoliaire (figure V.18 (b)). Dans le même temps, avec l'augmentation de la concentration, la réflexion 001 s'affine (figure V.12). Ce comportement implique une modification de l'espace interfoliaire qui peut s'expliquer par l'intercalation de l'acide oxalique, notamment sur les cations aluminium présent dans l'interfoliaire.



**Figure V.18 : a/ Evolution de la distance basale avec le pourcentage d'échange cationique pour l'argile ammoniée après interactions avec les acides acétique, formique, chloroacétique et oxalique. b/ Quantité des espèces dominantes en position échangeable en fonction de la distance basale.**

De plus, le tableau de l'annexe 1, qui reporte les concentrations en carbone après interaction, montre que cette fixation augmente fortement avec la concentration en acide. Les valeurs de pH après interaction avec l'acide oxalique (comprise entre 1 et 2,1 selon la concentration en acide oxalique) sont très proches du  $pK_{a1}$  (1,26) de l'acide oxalique, et celui ci peut donc agir comme une ou deux fonctions acides. Ces situations particulières ont été étudiées par Yariv et Shoval (1982) pour les espèces  $RCOOH$  et  $RCOO^-$ . Dans notre cas, R correspond simplement à la fonction carboxylique  $COOH$ . Specht et Frimmel (2001) ont étudié les interactions entre l'acide oxalique et la kaolinite. De la même façon, Yoon *et al.* (2004) ont travaillé par ATR-IRTF sur l'adsorption d'oxalate sur des interfaces boehmite/eau ou corindon/eau. Ces travaux nous permettent d'analyser nos spectres

infrarouge et de confirmer notre hypothèse. La bande à  $1718\text{ cm}^{-1}$  (figure V.10 (b)) est attribuée aux bandes l'élongation  $\nu_{\text{C=O}}$  du groupe carbonyle sous la forme COOH (Yariv et Shoval, 1982 ; Cabaniss *et al.*, 1998 ; Specht et Frimmel, 2001 ; Yoon *et al.*, 2004). Le très faible épaulement à  $1626\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué au groupe carboxylate  $\text{COO}^-$  de la molécule déprotonée une fois, soit la bande d'élongation antisymétrique  $\nu_{\text{COO}^-}$  (Specht et Frimmel, 2001), soit à celle symétrique  $\nu_{\text{C=O}}$  (Cabaniss *et al.*, 1998).

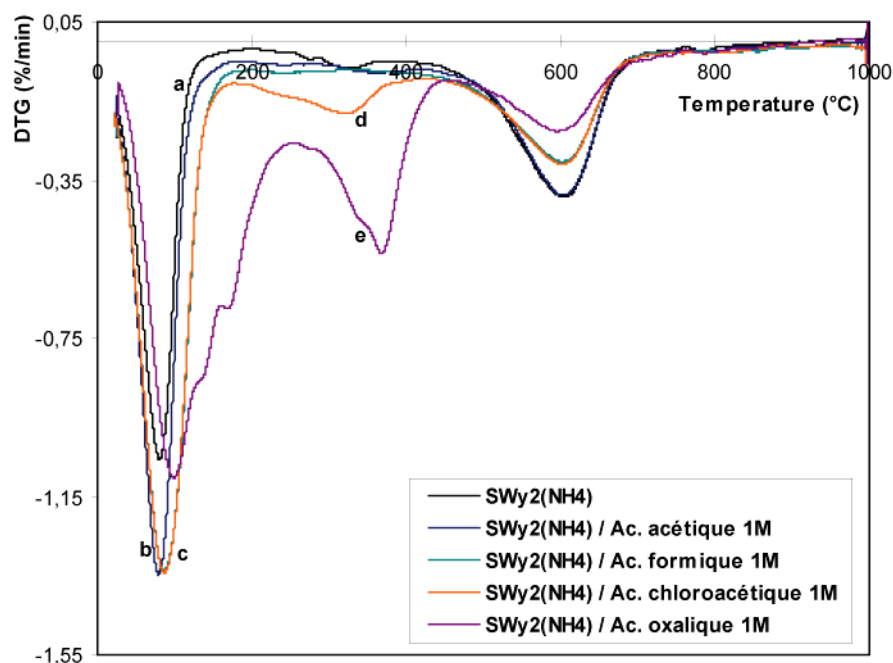
Différents modes de fixation sont donc envisagés. Tout d'abord, le groupe COOH de la forme neutre peut se fixer sur les oxygènes des couches tétraédriques par des liaisons hydrogènes, en surface ou sur les faces latérales. Sur les faces latérales, la forme déprotonée  $\text{COO}^-$  peut se fixer de la même façon avec les hydroxyles des couches octaédriques. Toujours avec ces couches, une fixation directe sur le cation aluminium semble difficile, mais ne peut pas être totalement exclu ayant été observé par Specht et Frimmel (2001) sur la kaolinite. La réflexion *001* très affinée nous montre une forte organisation de l'espace interfoliaire. La formation d'un complexe entre l'acide oxalique et les cations interfoliaires, principalement l'aluminium, est donc envisagée. Sous la forme déprotonée, Yariv et Shoval (1982) ont en effet déjà observée une liaison directe entre le groupe carboxylate et le cation, par l'intermédiaire ou non de molécules d'eau.

#### V.1.4.5. Effets thermiques sur les argiles traitées

Les analyses thermo-gravimétriques de l'échantillon d'argile ammoniée après interaction avec les acides chloroacétique et oxalique (figure V.21 (d) et (e) respectivement) en concentration 1 mol/L présentent des différences significatives par rapport à l'échantillon initial, et aux échantillons analysés précédemment. Elles nous permettent de confirmer les fixations d'acides et de nous renseigner sur les modes de fixation. Les pics de déshydratation ( $86^\circ\text{C}$ ) et de déshydroxylation ( $605^\circ\text{C}$ ) de la courbe thermique de l'échantillon au contact de l'acide chloroacétique sont identiques à la courbe thermique de l'échantillon au contact de l'acide formique. Cela est facilement compréhensible car les argiles après interaction avec les acides formique et chloroacétique en concentration 1 mol/L ont sensiblement le même pourcentage d'échange (autour de 80%, figure V.20) et donc la même quantité d'eau. La même proportion d'ions hydroxyles en couche octaédrique confirme la dissolution relativement faible. La différence significative vient de la présence d'un pic large autour de  $320^\circ\text{C}$ , avec une contribution à  $230^\circ\text{C}$ . Bien que proche de la température de décomposition de l'ammonium, l'intensité de ce pic est beaucoup plus grande que dans l'échantillon de



départ. Nous ne pouvons pas l'attribuer à la décomposition de l'ammonium, même si une contribution mineure de celle-ci peut être envisagée. Ce pic est caractéristique de l'acide chloroacétique fixé en surface de la particule d'argile et correspond donc à la décomposition du complexe formée. L'asymétrie du pic permet d'ailleurs de vérifier que l'acide chloroacétique est fixé sous différentes formes.



**Figure V.19 :** Analyses thermo-gravimétrique de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) (a) et de cette argile après 7 jours d'interaction avec les acides acétique (b), formique (c), chloroacétique (d) et oxalique (e) en concentration 1 mol/L.

La courbe thermique de l'argile après interaction avec l'acide oxalique 1 mol/L présente un pic de déshydratation légèrement décalé vers les plus hautes températures, pointant à 98°C. Il est à noter également que l'aire de ce pic est plus faible que l'aire des pics des courbes des argiles qui ont interagi avec les autres acides, et se rapproche même de l'aire du pic de déshydratation de l'argile ammoniée de départ. Deux épaulements significatifs sont observés à 135 et 167°C dans cette bande de deshydratation. Ces différentes contributions sont attribuées à de l'eau fixée différemment et/ou à l'acide oxalique, mettant en évidence différents modes d'accrochage. La décomposition du complexe formé par l'acide oxalique est caractérisée par un pic très important observé à 367°C. Cette bande présente un épaulement à 338°C, semblant confirmer les différentes fixations de l'acide oxalique. L'aire du pic de déshydroxylation est sensiblement altérée, en raison d'une partie des couches tétraédriques et surtout octaédriques qui sont dissoutes pendant les interactions. Ces résultats sont en accord avec l'analyse chimique de la phase dissoute en solution : avec l'acide

oxalique, la couche octaédrique est plus fortement détruite, et la quantité d'hydroxyles est donc plus faible.

## **V.1.5. Influence du rinçage sur l'adsorption**

L'effet du rinçage a été étudié sur les échantillons d'argile présentant une fixation d'acide (chloroacétique et oxalique). L'objectif était d'obtenir des informations sur la réversibilité éventuelle du processus de fixation. Dans notre protocole décrit dans le chapitre 3, un rinçage sous agitation d'une heure à l'eau milli-Q est réalisé. La totalité des spectres d'argile présentés précédemment ont subi ce rinçage. Dans l'objectif d'étudier un lessivage plus complet, les argiles séchées ont par la suite subi deux autres rinçages identiques au premier sous agitation d'une heure à l'eau milli-Q.

### **V.1.5.1. Mise en évidence d'une désorption**

La figure V.22 présente la région  $1360\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  des spectres infrarouge des argiles après interaction avec les acides chloroacétique et oxalique (courbes a et b respectivement), caractéristique de la fixation de l'acide sur l'argile. Il est clairement mis en évidence que l'acide chloroacétique fixé sur l'argile ammoniée s'est totalement désorbé après les différents rinçages (figure V.22 (c)). Les bandes à  $1637$  et  $1426\text{ cm}^{-1}$  sont respectivement dûes à la présence de l'eau et des cations ammonium. De la même manière, la quantité d'acide oxalique sorbée après les différents rinçages est très faible (figure V.22 (d)). La fixation est principalement mise en évidence par la présence d'un pic résiduel, très faible, à  $1718\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$  de la forme neutre) et par la bande à  $1626\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la molécule d'acide oxalique déprotonée une fois. Les résultats pour l'acide oxalique confirment l'existence de différentes liaisons, certaines étant plus fortes que d'autres. L'évolution des intensités relatives des bandes observées après le rinçage montre d'ailleurs que la forme neutre de la molécule semble se désorber plus facilement que la forme déprotonée.

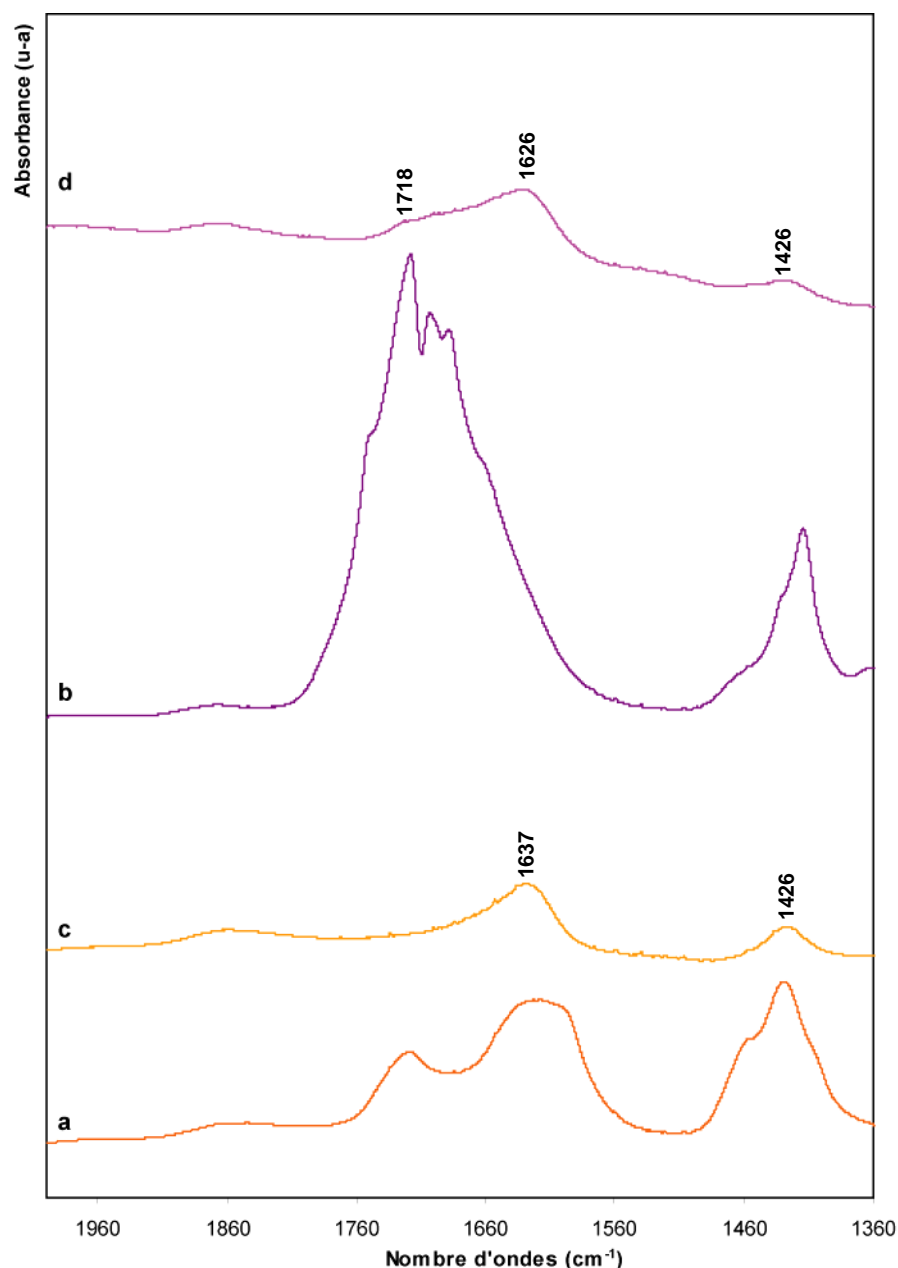


Figure V.20 : Spectres infrarouge de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après 7 jours d'interaction avec l'acide chloroacétique (a) et l'acide oxalique (b) en concentration 1 mol/L. Les courbes c et d correspondent respectivement aux argiles après rinçages complémentaires de ces deux échantillons.

#### V.1.5.2. Modifications de l'espace basal

Les résultats précédents sont confirmés par la DRX. La figure V.23 présente les diffractogrammes des rayons X des argiles après interaction avec les acides chloroacétique et oxalique (courbes a et b respectivement), et ceux de ces mêmes échantillons après deux rinçages complémentaires comme décrit précédemment (courbes c et d respectivement). Dans le cas de l'acide chloroacétique, les différences entre les deux échantillons sont principalement observées sur la réflexion *001*. La distance  $d_{001}$  de l'argile après les deux

rinçages supplémentaires est déplacée vers des valeurs plus élevées, de 1,39 à 1,51 nm. La largeur à mi-hauteur reste sensiblement identique. L'augmentation de la distance basale montre que le processus d'aluminisation de l'argile décrit précédemment continue lors de la remise en solution et du séchage qui s'ensuit, favorisant la présence de cations aluminium dans l'espace interfoliaire. La présence de ces cations en plus grande quantité explique le léger déplacement de  $d_{001}$  vers des valeurs plus grandes.

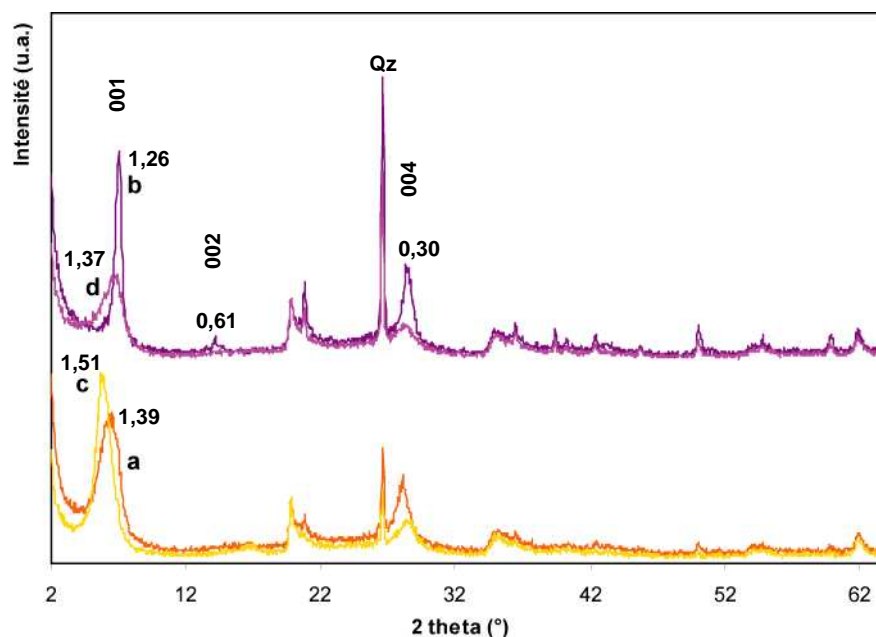


Figure V.21 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après 7 jours d'interaction avec l'acide chloroacétique (a) et l'acide oxalique (b) en concentration 1 mol/L. Les courbes c et d correspondent respectivement aux argiles après rinçages complémentaires de ces deux échantillons.

Dans le cas de l'acide oxalique, l'influence des différents rinçages est plus importante. L'organisation de l'empilement des feuillets due à la présence du complexe dans l'espace interfoliaire est altérée après les différents rinçages. Les largeurs à mi-hauteur des réflexions 001, 002 et 004 diminuent fortement. La réflexion 002 n'est d'ailleurs plus visible sur le spectre après les rinçages. La position de la réflexion 001 après plusieurs rinçages augmente légèrement. Ces observations confirment les résultats précédents : le complexe formé est fortement désorbé pendant les rinçages successifs. La distance basale n'est plus fixée par la présence du complexe. Une augmentation de la distance basale est donc observée, qui peut notamment s'expliquer par la présence de cations  $Al^{3+}$  en position interfoliaire. La distance basale se rapproche des distances basales des argiles qui ne présentent pas d'intercalation, uniquement dépendantes du type de cations présents et de l'hydratation associée.

## V.2. Influence de la granulométrie

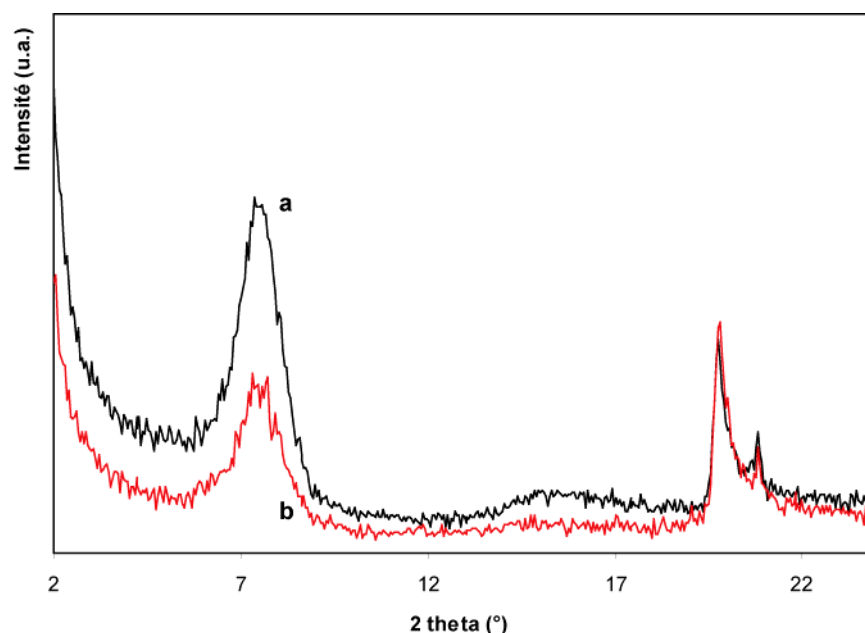
Différentes études ont montrées que le broyage avait des effets sur les propriétés de surface et sur la cristallinité des smectites et des autres phyllosilicates (Mingelgrin *et al.*, 1978 ; La Iglesia, 1985 ; Kodama *et al.*, 1989 ; Kristof *et al.*, 1993). L'objectif de ce paragraphe est de mieux comprendre l'influence de la granulométrie de l'argile sur la dissolution, sur les échanges mis en jeu et sur les quantités fixées, notamment pour envisager le rôle de la granulométrie dans le site de stockage. Les expériences décrites jusqu'à présent ont été réalisées avec des argiles ammoniées broyées à la main dans un mortier en agate. Des expériences complémentaires ont été réalisées avec l'argile SWy-2 échangée avec l'ammonium mais broyée dans un broyeur centrifuge à billes Retsch 1000. Un mortier en agate et 2 billes de diamètre 20 mm et 4 billes de diamètre 10 mm, toutes en agate, ont été utilisées. Le temps d'agitation à haute vitesse (580 tours/minute) dans le broyeur est d'une heure.

### V.2.1. Comparaison des échantillons

Les analyses de la taille des particules ont été réalisées avec un granulomètre Zetasizer Nano – 2S Malvern Instruments. Les analyses ont été réalisées en suspension dans l'eau à 0,01 g/L et après agitation de 45 minutes dans un bain ultrason. Pour l'argile broyée à la main la distribution de la taille des grains est à tendance bimodale, mais les grains ont principalement un diamètre moyen de 525 nm (89,1% de la population). Pour l'argile broyée au broyeur à billes, la distribution est unimodale avec un diamètre moyen des grains de 313 nm. Pour une meilleure compréhension, ces deux argiles seront respectivement appelées argiles 1 (en référence à son étude réalisée précédemment, et à une granulométrie plus élevée) et 2 dans la suite de ce paragraphe. Yariv et Lapidès (2000) ont décrit de manière intéressante les effets du broyage au broyeur à billes sur les propriétés colloïdales et de surface des minéraux argileux. Dans un premier temps, le broyage augmente la capacité d'échange cationique (CEC) de l'argile. Au début du broyage, la taille des particules d'argiles diminue et la surface spécifique de l'argile augmente. Avec des broyages supplémentaires, les particules se collent les unes aux autres et la surface spécifique diminue. Cette agglomération des particules s'accompagne également d'une diminution de la charge

du feuillet et de la CEC. L'amorphisation d'une partie de l'argile (Christidis *et al.*, 2005) est également à l'origine de la diminution de la CEC. Dans notre étude, les CEC mesurées sont de 78,8 meq/100g d'argile calcinée pour l'argile 1 et de 64,4 meq/100g d'argile calcinée pour l'argile 2 (annexe 4). La comparaison des CEC montre que l'argile plus fortement broyée présente une CEC plus faible que celle moins fortement broyée (environ 20%). Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce comportement. Tout d'abord, les particules d'argiles peuvent commencer à se coller les unes aux autres après un broyage d'une heure de l'argile ammoniée et donc réduire la CEC. Ces auteurs (Christidis *et al.*, 2005) ont également observé que le broyage prolongé pouvait favoriser l'adsorption d'eau atmosphérique et développait la formation de phase amorphe. Des phénomènes de frittage entraînant la fermeture des feuillets peuvent être une autre explication à cette diminution de la CEC.

La comparaison des diffractogrammes de rayons X (obtenus à 50% d'humidité relative et 30°C) entre les deux argiles est présentée figure V.22. La principale différence observée est la diminution de l'intensité de la réflexion *001*. Dans l'argile broyée au broyeur la largeur de cette réflexion présente également une très légère diminution, semblant indiquer une désorganisation structurale suite au broyage. Ces observations sont en accord avec de nombreux travaux précédents (Čičel et Kranz, 1981 ; Sánchez-Soto *et al.*, 1994 ; Uhlik *et al.*, 2000 ; Filipović-Petrović *et al.*, 2002, Christidis *et al.*, 2004). Le certain désordre observé montre qu'on a un début de processus de déstabilisation de la structure comme observé par Dellisanti et Valdré (2005) et Dellisanti *et al.* (2006) sur une bentonite commerciale broyée.



**Figure V.22 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) broyée à la main (a) et broyée au broyeur à billes (b).**

La courbe thermique de l'échantillon d'argile après broyage au broyeur a été comparée avec celle de l'argile broyée à la main (figure V.23). Le pic de déshydratation est exactement à la même température. Bien que l'intensité du pic de déshydratation de l'argile broyée au broyeur semble plus faible que dans le cas de l'argile broyée à la main, la différence d'intensité est trop minime pour tirer des conclusions. Le pic de déshydroxylation est pointé à 595°C, contre 605°C pour l'argile broyée main. Le broyage poussé favorise donc légèrement la réaction de déshydroxylation en la déplaçant vers des températures plus basses, notamment en raison de la diminution de tailles des particules. Ces résultats sont en cohérence avec les conclusions de Christidis *et al.* (2005) qui ont broyé pendant 20h différentes argiles, dont la smectite du Wyoming 1. Filipović-Petrović *et al.* (2002) suppose notamment une diminution de l'énergie de liaison des groupes hydroxyles dans la structure des bentonites suite au traitement mécanique. Dans l'intervalle de température 100-500°C, la légère différence obtenue dans la ligne de base peut être directement attribuable à une petite quantité de phase amorphe et à une perte de masse graduelle dans le cas de l'argile broyée au broyeur.

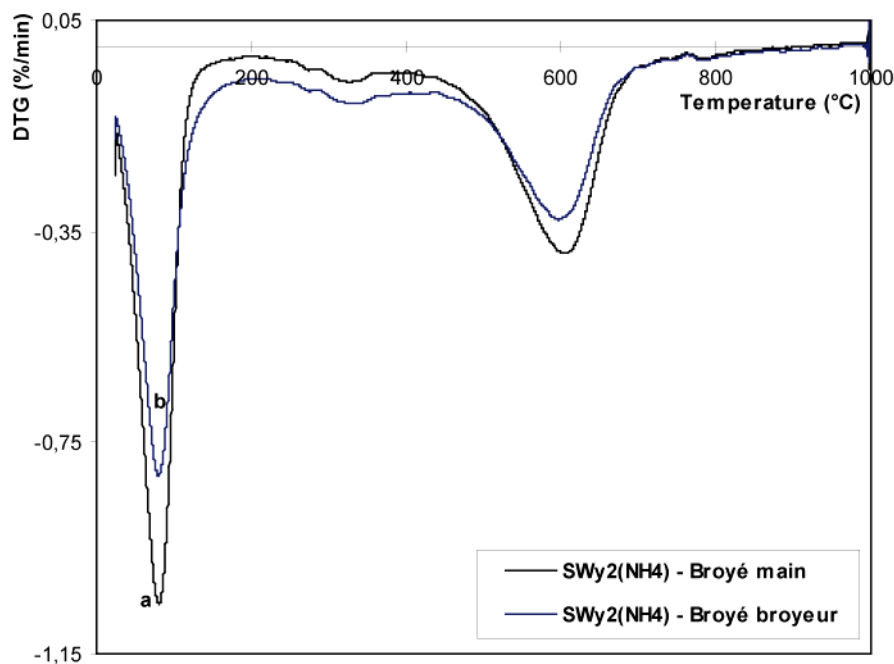
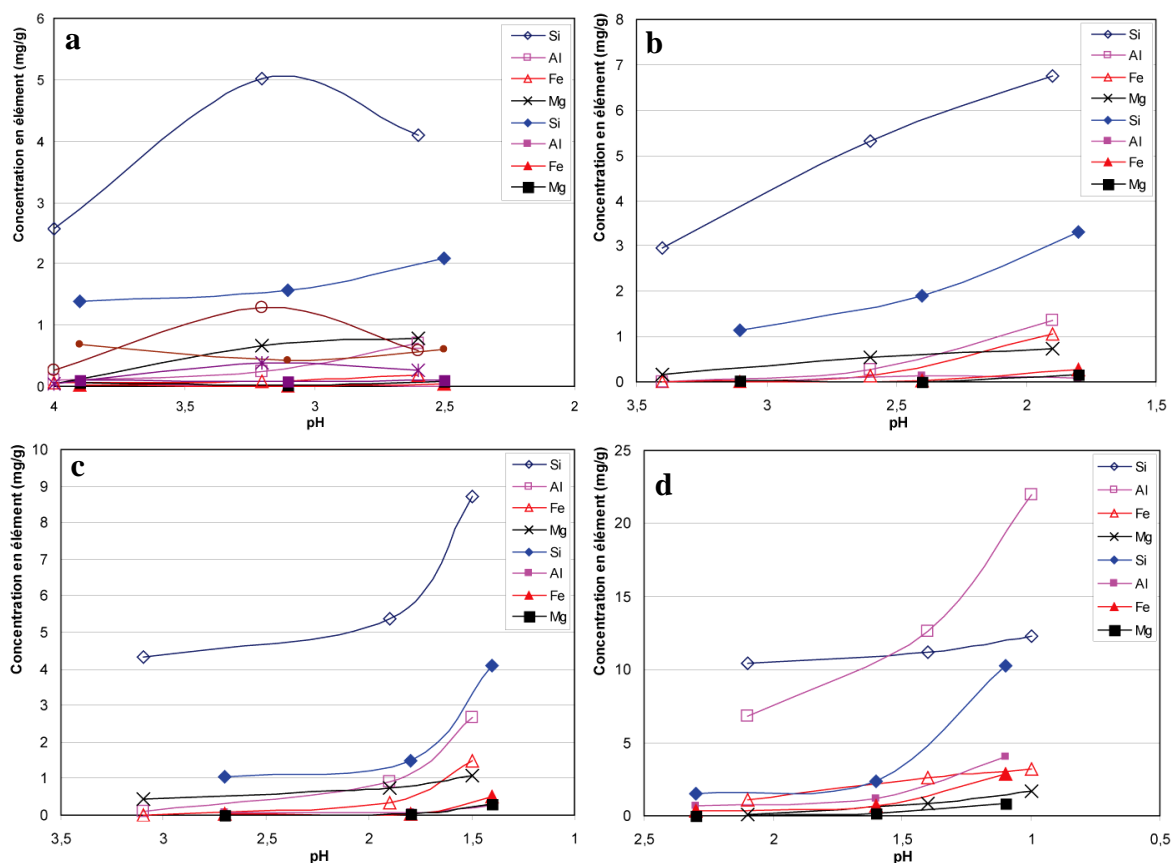


Figure V.23 : Analyses thermo-gravimétriques de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) broyée à la main (a) et broyée au broyeur (b)

### V.2.2. Effet de la granulométrie sur la dissolution en milieu acide

Nous nous sommes ensuite intéressés à la part d'argile dissoute à partir des analyses ICP-AES en solution après interaction avec l'eau et les différents acides (annexe 3). L'ensemble des résultats montre qu'il existe une quantité plus importante d'espèces dissoutes en solution après interaction avec l'argile de plus petite granulométrie. L'argile mise en solution dans l'eau présente déjà des différences. La différence la plus significative est la quantité de silicium en solution. Celle-ci est multipliée par 4 après l'interaction avec l'argile de plus petite granulométrie. La concentration en silicium (2,34 mg/g), nettement supérieure à celle de l'aluminium (0,11 mg/g), permet clairement de vérifier les travaux de Huang et Keller (1971) qui affirment que Si se dissout préférentiellement à Al dans l'eau. La figure V.24 représente pour chaque acide les quantités de Si, Al, Fe et Mg dissoutes en solution après interaction (ramené en mg/g d'argile initiale) en fonction du pH.



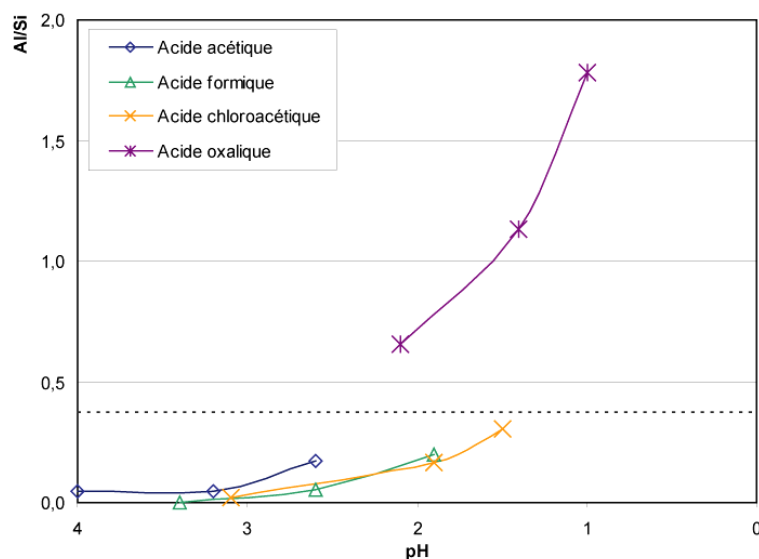


**Figure V.24 : Evolution des quantités des principales espèces dissoutes en solution (ramené en mg/g d'argile initiale) en fonction du pH après interaction avec l'acide acétique (a), l'acide formique (b), l'acide chloroacétique (c) et l'acide oxalique (d). Les concentrations d'espèces après interaction avec l'argile 2 broyée au broyeur (formes vides/ouvertes) sont comparées aux concentrations d'espèces après interaction avec l'argile 1 broyée à la main (formes remplies). Les points expérimentaux sont joints.**

Après interaction avec l'acide acétique (figure V.24 (a)), la quantité de silicium en solution est plus importante lorsque l'échantillon est broyée au broyeur. Il est aussi intéressant de noter une présence plus importante en solution d'aluminium et de magnésium. Pour l'acide formique (figure V.24 (b)) la quantité de silicium en solution après interaction avec l'argile 2 est environ 2 fois supérieure à la quantité de silicium après interaction avec l'argile 1. Des quantités significatives d'aluminium, de fer et de magnésium sont observées avec l'argile 2 à plus faible granulométrie, indicatives d'une destruction plus importante de la couche octaédrique qu'avec l'argile 1. Les observations sont sensiblement identiques avec les acides chloroacétique et oxalique (figure V.24 (c) et (d)): silicium, aluminium, fer et magnésium en solution en quantité largement plus importante pour l'argile 2. Nous retrouvons avec l'acide oxalique (figure V.24 (d)) des quantités d'aluminium en solution plus importantes. Cette augmentation de la quantité d'aluminium est particulièrement visible dans le cas du broyage au broyeur à billes où elles dépassent même les quantités de silicium en solution pour des pH inférieurs à 1,6. Ceci indique une forte dissolution de la couche

octaédrique. L'analyse de l'évolution des concentrations en Fe et Mg en solution confirme ce phénomène. De plus, la petite quantité d'argile qui peut se retrouver sous forme amorphe après le broyage participe également à l'augmentation des concentrations en solution après les interactions.

Pour l'ensemble de ces acides, il nous a semblé intéressant de discuter le rapport Al/Si obtenu en solution après un broyage mécanique. La figure V.25 exprime le rapport Al/Si en fonction du pH pour chaque acide. Elle permet de confirmer les résultats précédents : un comportement nettement différent avec l'acide oxalique par rapport aux autres acides. Le rapport initial Al/Si, de 0,37 dans l'argile de départ, est rappelé en référence en trait pointillé comme moyen de comparaison. Pour les acides acétique, formique et chloroacétique, la dissolution de la couche tétraédrique est dominante comme l'indique les rapports Al/Si inférieurs à 0,37. Pour l'acide oxalique, le rapport Al/Si est supérieur à 0,37, montrant une quantité plus importante d'aluminium en solution.

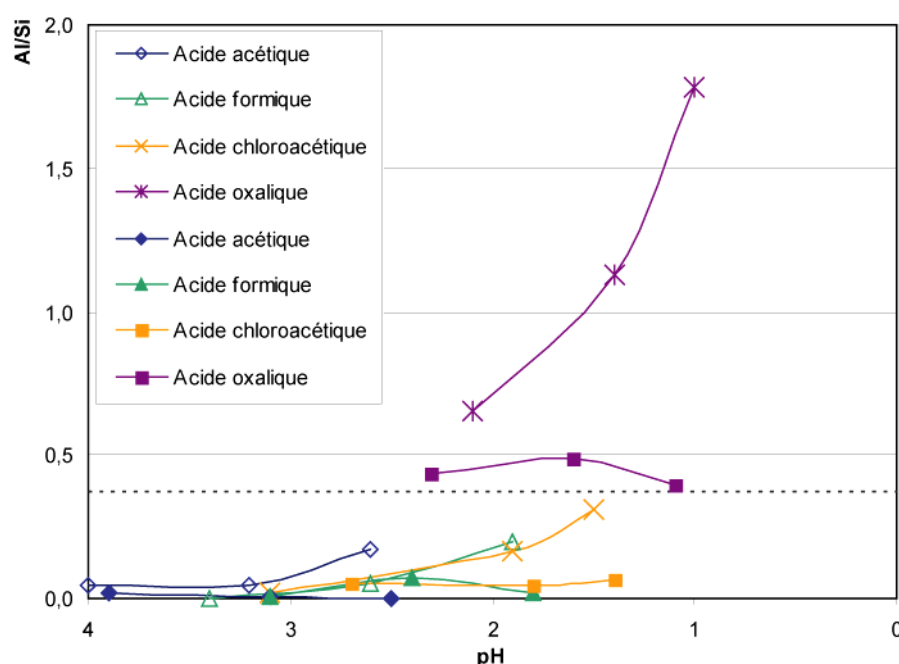


**Figure V.25 : Evolution du rapport Al/Si en fonction du pH après interaction avec l'argile 2 fortement broyée. Les pointillés indiquent la valeur du rapport Al/Si de l'argile de départ (utilisé comme référence). Les points expérimentaux sont joints.**

La figure V.26 compare les rapports Al/Si en solution des argiles 1 et 2. Une quantité relative plus importante d'aluminium en solution après interaction avec l'argile à la plus faible granulométrie, et caractérisé par un rapport Al/Si légèrement plus important, montre que le broyage complémentaire de l'argile favorise la dissolution de la phase octaédrique par rapport à la phase tétraédrique. Ces résultats peuvent être reliés aux travaux de Volzone et Garrido (2001) qui ont notamment montré qu'un fort broyage augmentait considérablement

les quantités d'aluminium et de magnésium extraites de la structure des argiles (notamment des argiles SWy-1 et SAz-1).

On retrouve donc les mêmes comportements avec un broyage manuel ou au broyeur. D'une manière générale, pour les acides acétique, formique et chloroacétique, l'argile ammoniée se dissout de manière incongruente, Si préférentiellement à Al, pour les argiles broyées à la main ou au broyeur. Les résultats obtenus avec l'acide oxalique sont différents. Pour les deux types de broyage, il détruit préférentiellement la couche octaédrique. Le rapport Al/Si reste proche de la valeur initiale pour l'argile 1. Une très forte augmentation du rapport Al/Si avec la concentration est observée pour l'argile 2, broyée au broyeur.

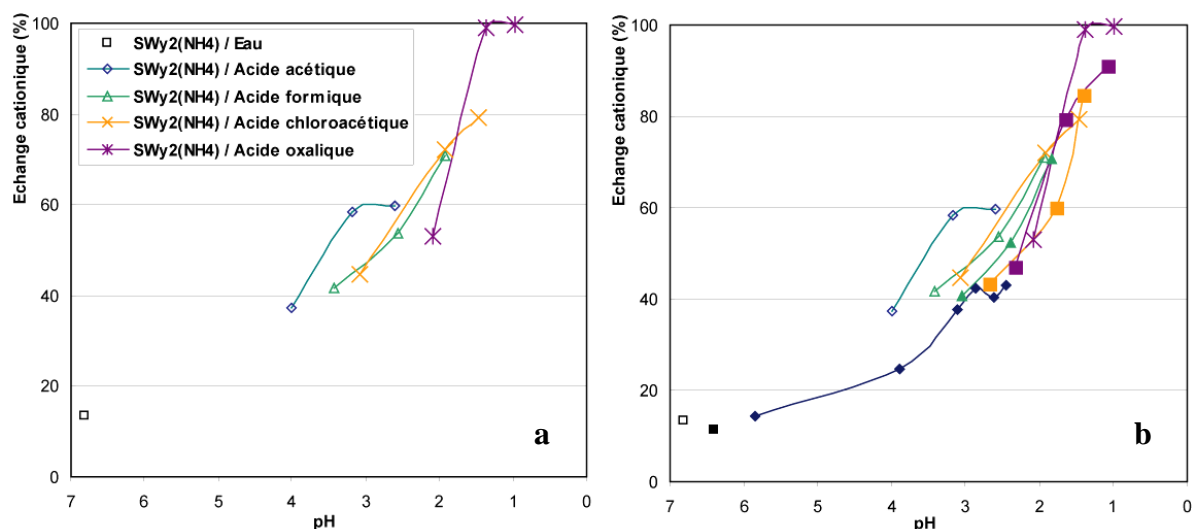


**Figure V.26 :** Evolution du rapport Al/Si en fonction du pH (a). Les pointillés indiquent la valeur du rapport Al/Si de l'argile de départ (utilisé comme référence). Le rapport Al/Si après interaction avec l'argile 2 fortement broyée (formes vides/ouvertes) est ensuite comparé au rapport après interaction avec l'argile 1 (formes remplies) (b, figure V.16 reportée). Les points expérimentaux sont joints.

### V.2.3. Effet de la granulométrie sur l'échange cationique

La figure V.27 (a) représente le pourcentage d'échange cationique, calculé à partir des quantités d'azote dans l'argile 2 après interaction avec les acides (annexe 1), en fonction du pH. La quantité d'azote utilisée comme référence dans l'échantillon de départ est la même (8,8 mg/g) que pour l'argile 1. On constate une tendance identique pour les deux argiles (figure V.27 (b)), c'est-à-dire une augmentation des échanges avec la diminution du pH. Cependant, à même concentration, les taux d'échanges cationiques sont plus élevés avec

l'argile 2, phénomène principalement marqué pour les plus faibles concentrations en acide (0,01 et 0,1 mol/L). Dans le cas de l'acide oxalique, on atteint 100% d'échange dès la concentration 0,1 mol/L. Il est ainsi vérifié que les échanges sont légèrement favorisés lorsque le broyage de l'argile est plus poussé.



**Figure V.27 : Evolution du taux d'échange en fonction du pH avec uniquement l'argile 2 fortement broyée (a) et avec les deux argiles étudiées (b). Les données obtenues avec l'argile broyée au broyeur sont représentées avec des formes vides/ouvertes et celles avec l'argile broyée à la main avec des formes remplies. Les points expérimentaux sont joints.**

Pour expliquer les échanges plus importants pour une même concentration d'acide, il semble intéressant de se reporter à la représentation de la déformation mécanique de la smectite de Christidis *et al.* (2005) présentée figure V.28. La destruction commence par les couches tétraédriques, qui sont particulièrement altérées au début du broyage, puis les couches octaédriques sont détruites. La quantité de cations interfoliaires diminue de la même façon et les taux d'échanges cationiques augmentent. Ces phénomènes provoquent la formation d'une phase amorphe qui explique notamment la CEC plus faible observée après un broyage plus poussé.

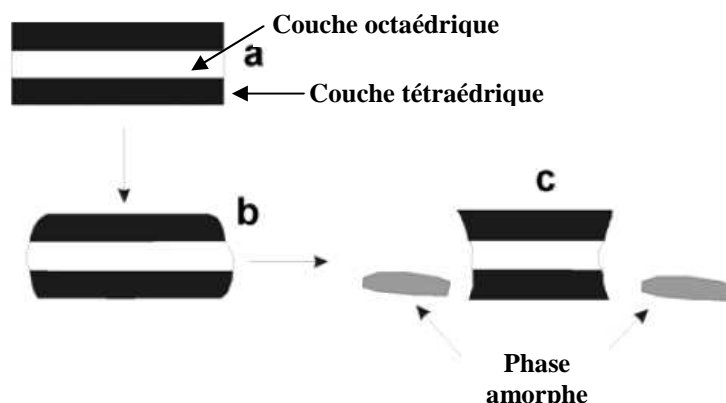


Figure V.28 : Description des différentes étapes de la destruction des argiles (Christidis *et al.*, 2005).

- a. Représentation schématisée de l'argile.
- b. Début du broyage : les couches tétraédriques sont détruites les premières.
- c. Destruction des couches octaédriques, formation d'une phase amorphe.

#### V.2.4. Effet de la granulométrie sur les quantités adsorbées et l'évolution de la distance basale

Nous savons que les acides acétique et formique ne présentent pas de fixation sur l'argile ammoniée broyée à la main. Les quantités de carbone identiques obtenues avant et après interaction avec l'argile plus fortement broyée confirment ces résultats, et montre l'absence de fixation. Les acides chloroacétique et oxalique se fixent quant à eux sur l'argile, et nous allons comparer les quantités fixées en fonction du broyage de l'argile. La figure V.29 représente la quantité de carbone dans les argiles 1 et 2 en fonction du pH. La quantité de carbone, significative de la fixation d'acide, est plus faible dans l'argile 2 plus fortement broyée que dans l'argile 1 pour les acides chloroacétique et oxalique. La formation d'une faible quantité de phase amorphe, accompagnée de la diminution de la CEC après le broyage au broyeur, explique la diminution des propriétés d'adsorption des acides chloroacétique et oxalique.

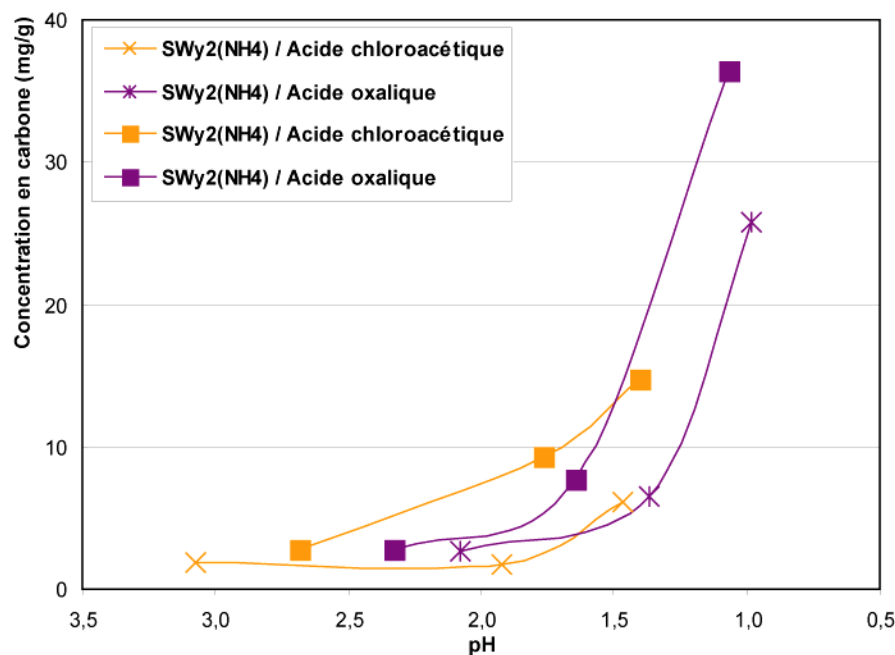


Figure V.29 : Evolution de la concentration en carbone fixé sur l'argile en fonction du pH. L'argile 1 (broyée à la main) est représentée avec les formes remplies et l'argile 2 (broyée au broyeur) avec les formes en croix.

Les diffractogrammes de rayons X de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après les interactions, et plus particulièrement les positions de la réflexion *001* ont été investigués. En comparaison avec la figure V.30 (b) représentatif de la réflexion *001* en fonction du taux d'échange dans l'argile 1, la figure V.30 (a) nous montre que l'augmentation de la distance basale suit la même tendance avec l'argile broyée au broyeur qu'avec un broyage manuel. Cependant, à même concentration d'acide, les distances basales dans l'argile 2 après interaction sont plus grandes, en raison principalement d'un taux d'échange cationique plus important. La granulométrie plus fine va accentuer l'augmentation de la distance basale pour un même taux d'échange.

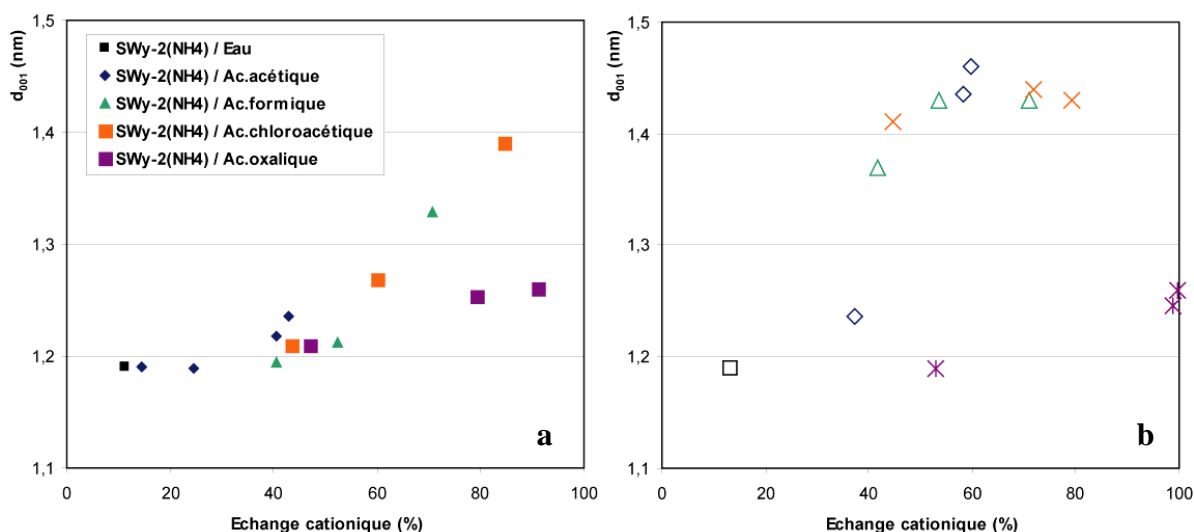


Figure V.30 : Evolution de la distance basale ( $d_{001}$ ) en fonction du taux d'échange cationique après interaction avec chaque acide pour l'argile ammoniée broyée à la main (a) et au broyeur à billes (b).

### V.3. A retenir

Les interactions entre les smectites ammoniées et les acides organiques (acides acétique, formique, chloroacétique et oxalique) sont d'abord caractérisées par un échange cationique partiel, dépendant du pH. Les ions ammonium sont progressivement remplacés par des ions hydronium sous condition acide. Une dissolution des échantillons est observée, pouvant provoquer la présence d'aluminium en position interfoliaire pour les solutions acides à faible pH (<2). L'acide oxalique dissout préférentiellement la couche octaédrique.

Dans nos conditions (interactions en batch, agitation d'une semaine, rinçage léger et séchage à 40°C), les acides acétique et formique ne sont pas adsorbés sur l'argile ammoniée. Les acides chloroacétique et oxalique sont au contraire retenus. Cette adsorption peut s'expliquer par une fixation sur la surface des particules et/ou sur les faces latérales soit par des liaisons hydrogènes (entre le groupe carbonyle et une molécule d'eau ou entre le groupe hydroxyle et l'oxygène des couches), soit par une fixation sur le cation (ion-dipôle directement ou en formant des liaisons hydrogènes par l'intermédiaire d'une molécule d'eau). L'acide oxalique s'intercale dans l'espace interfoliaire. Une fixation sur le cation, par l'intermédiaire ou non de molécules d'eau, est envisagée.

La smectites ammoniée présente donc une fixation limitée avec les acides carboxyliques. Seulement les acides carboxyliques plus réactifs (chloroacétique et oxalique) ont tendance à être adsorbé sur l'argile ammoniée. Par des rinçages successifs ou par traitement thermique (entre 300 et 400°C), la désorption est possible. Des rinçages à l'eau conduisent à une désorption totale pour l'acide chloroacétique.

La granulométrie des argiles présentes en fond de site joue aussi un rôle important. Une diminution de la granulométrie de l'argile par broyage poussé conduit en présence d'acides à une plus grande dissolution de l'argile et une plus grande facilité d'échanges cationiques. A cause de la déformation mécanique de l'argile broyée plus finement, la capacité de fixation d'acides carboxyliques est limitée.





## **CHAPITRE VI**

# **INTERACTIONS ARGILE AMMONIÉE / MOLECULES ORGANIQUES SIMPLES**



# **Chapitre VI. INTERACTIONS ARGILE AMMONIÉE / MOLECULES ORGANIQUES SIMPLES**

## **VI.1. Introduction à l'étude**

En complément de l'étude des interactions des acides carboxyliques à courtes chaînes sur l'argile ammoniée, nous avons choisi d'étudier le comportement de molécules organiques simples sur cette même argile. Un échantillonnage limité et cohérent a été réalisé, les molécules ont été choisies à partir de différents critères, notamment :

- la présence dans les lixiviats,
- la représentativité des différents groupes fonctionnels,
- le caractère « simple » de la molécule pour faciliter la compréhension des mécanismes d'adsorption et d'intercalation.

Notre étude s'est intéressée pour chaque molécule et dans la limite du possible à trois concentrations pour étudier leur influence sur l'argile ammoniée : une concentration relativement faible (0,01 mol/L), le cas échéant une concentration modérée directement dépendante de la limite de solubilité de la molécule (0,1 ou 1 mol/L) et le liquide pur. Le phénol, disponible sous forme solide, n'a été étudié qu'en concentration 0,01 mol/L et avec une solution saturée (environ 0,7 mol/L). Bien que dépassant souvent la concentration réelle, la concentration 0,01 mol/L est celle qui se rapproche le plus des concentrations retrouvées dans les sites de stockage. La concentration modérée permet soit d'envisager le cas extrême (concentration maximale possible dans le lixiviat car proche de la limite de solubilité), soit des états intermédiaires. Bien que rarement présente dans les sites de stockage, il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement des liquides purs, en particulier pour mieux mettre en évidence les interactions possibles. De plus, les temps d'interaction étant limités dans notre étude à 1 semaine, le choix de concentrations supérieures est donc justifié pour simuler les grandes quantités de polluants que peut retenir l'argile par infiltration sur de longues périodes.

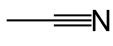
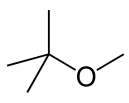
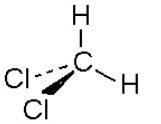
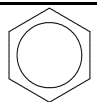
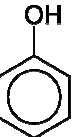
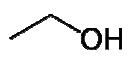

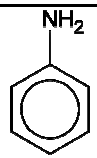
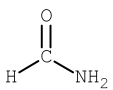
L'objectif général de ce chapitre est d'obtenir des informations sur la capacité d'adsorption d'une argile ammoniée, et d'établir un premier inventaire à partir du type de

molécules. C'est pourquoi la démarche pour le travail a été différente du chapitre sur les acides carboxyliques, et réalisée d'une manière plus systématique. Ce chapitre s'appuie également sur la comparaison avec de nombreux travaux obtenus à partir de la bibliographie, notamment pour comparer les phénomènes de sorption avec des argiles échangées avec d'autres cations que l'ammonium afin de déterminer les modes de fixation.

## **VI.2. Les quantités de carbone et d'azote après interactions**

Après 7 jours d'interaction avec chacune des molécules dans les concentrations déterminées, l'argile est récupérée sans rinçage supplémentaire à l'eau distillée et séchée à 40°C. Comme dans l'étude concernant les acides carboxyliques, la sorption éventuelle de molécules sur l'argile ammoniée a d'abord été quantifiée par l'analyse de la concentration en carbone dans le solide par l'appareillage LECO. Les quantités de carbone mesurées dans le solide sont comparées aux quantités de carbone trouvées dans notre échantillon de référence en interaction avec l'eau pure. De la même manière, la concentration en azote a été mesurée afin de mettre en évidence des échanges éventuels et nous donner un renseignement complémentaire dans le cas de la fixation de molécules contenant de l'azote. L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau VI.1. Quand les analyses le permettaient, plusieurs mesures ont été réalisées pour un même échantillon et les concentrations données correspondent donc à une moyenne. Les incertitudes déterminées sur les concentrations de carbone ( $\Delta \bar{M} \pm 0,5$  mg/g) et d'azote ( $\Delta \bar{M} \pm 0,8$  mg/g) permettent cependant une bonne analyse des phénomènes.

Tableau VI.1 : Concentrations en carbone et en azote dans les argiles après interactions de 7 jours avec chaque molécule en concentration indiquée. pH donné à titre indicatif.

Composés		Concentration	pH	C	N
		mol/L	-	mg/g	mg/g
Eau	H-O-H		6.4	2,9	7,8
Acétonitrile		0.01	6.1	2,6	7,0
		1	6.7	2,5	7,4
		pure	4.7*	1,2	8,7
Methyl-tert-butyl-éther (MTBE)		0.01	5.7	2,5	6,9
		0.1	7.0	1,4	7,1
		pure	n.d.	1,9	6,9
Dichlorométhane		0.01	6.8	3,3	7,2
		0.1	7.1	2,0	7,3
		pure	n.d.	1,3	6,7
Benzène		0.01	6.0	3,0	7,2
		pure	4.5*	1,6	6,6
Phénol		0.01	6.2	1,8	6,3
		solution saturée	5.3	15,9	7,1
Ethanol		0.01	4.5	8,7	7,2
		1	6.6	2,2	7,2
		pure	5.8*	1,1	6,5
Acétone		0.01	5.2	6,3	7,3
		1	7.1	1,7	7,5
		pure	5.3*	1,0	6,5
Aniline		0.01	7.3	6,2	8,3
		0.1	7.2	17,5	10,1
		pure	7.3*	42,8	13,7
Formamide		0.01	5.9	2,3	7,4
		1	5.6	48,3	91,5
		pure	7.5*	104,7 (5,5)	182,8 (11,3)

\* valeurs mesurées et indiquées à titre indicatif (la très forte concentration de ces espèces ne permet pas d'obtenir une valeur fiable de pH).

( ) valeurs de concentration après un séchage supplémentaire à 110°C.

L'analyse attentive des différents résultats permet d'établir un certain nombre de premières conclusions qui seront développées dans les paragraphes suivants. Les molécules étudiées seront traitées en fonction de leur comportement avec l'argile ammoniée. Dans un premier temps, nous discuterons des molécules qui montrent une absence totale de fixation sur l'argile (acétonitrile, MTBE, dichlorométhane et benzène). Ensuite, certaines molécules (phénol, éthanol et acétone) qui présentent une fixation relativement faible. Enfin une étude

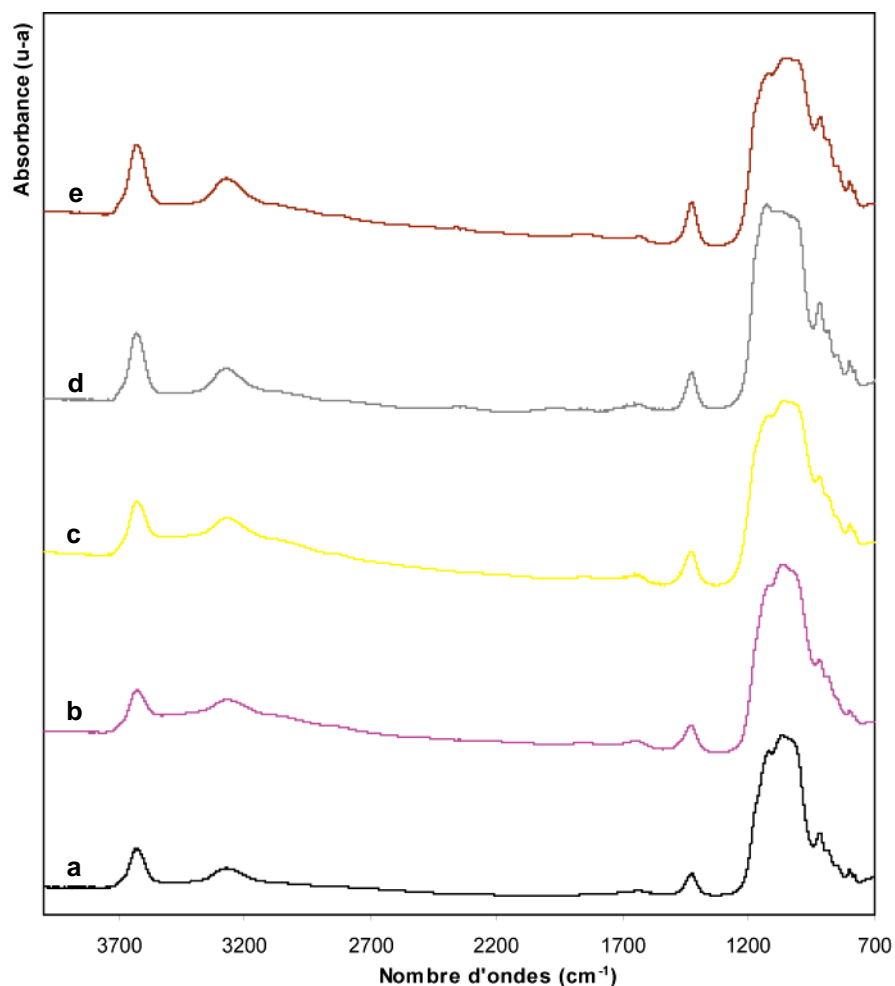
plus complète des molécules fortement sorbées sur l'argile ammoniée (formamide et aniline) sera présentée.

Pour comparaison et vérification, la spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X ont également été utilisées sur les échantillons d'argile ammoniée après interaction avec les molécules. Dans ce chapitre, pour ces deux techniques, les résultats significatifs sont présentés. Le cas échéant, des techniques complémentaires ont été utilisées, notamment l'analyse thermique gravimétrique ou la microscopie électronique à balayage.

## **VI.3. Les molécules non retenues sur l'argile ammoniée**

### **VI.3.1. Mise en évidence de l'absence de sorption**

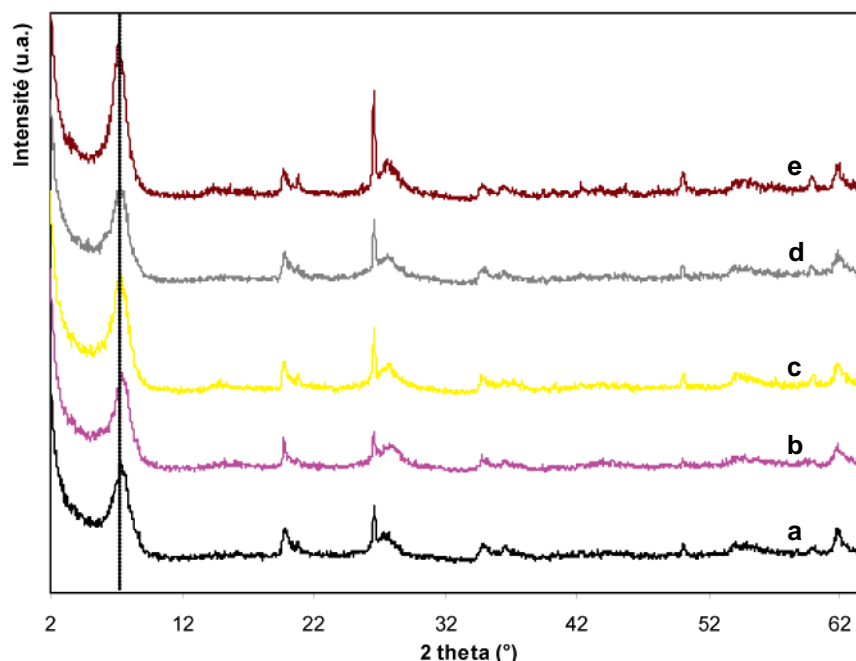
Après les interactions avec l'acétonitrile, le MTBE, le dichlorométhane et le benzène, la quantité de carbone dans l'argile ammoniée reste constante aux erreurs expérimentales près (tableau VI.1), montrant l'absence de sorption de ces molécules. Les spectres d'absorption infrarouge des argiles qui ont interagi avec la série de molécules en concentration 0,01 mol/L sont représentés sur la figure VI.1 pour exemple. Les spectres infrarouge des échantillons ayant interagi avec les concentrations intermédiaires et pures sont sensiblement identiques et ne sont pas représentés. Les différences observées d'un spectre infrarouge à l'autre viennent essentiellement des épaisseurs d'argiles analysées sous microscope variables selon les échantillons. En comparaison avec le spectre de départ de l'argile ammoniée, les spectres après les interactions ne présentent pas de différences. L'absence de bandes nouvelles confirme les résultats quantitatifs obtenus avec l'appareillage LECO, soit la non sorption des molécules. La concentration d'azote reste également relativement constante après interaction (tableau VI.1), montrant l'absence d'échange cationique. Outre les incertitudes de mesures, les petites différences observées dans les quantités de carbone dans l'argile doivent aussi s'expliquer par la capacité de solvation de chacune de ces molécules. L'augmentation de la concentration en solvant favorise en effet la dissolution des phases annexes présentes dans l'argile, comme observée avec la diminution des quantités de carbone dans l'argile.



**Figure VI.1 : Spectres infrarouge de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence), l'acétonitrile (b), le M.T.B.E (c), le dichlorométhane (d) et le benzène (e). Toutes les molécules sont en concentration 0,01 mol/L.**

En complément, les diffractogrammes de rayons X des argiles après les interactions avec chacune de ces molécules ont été enregistrés. Les résultats obtenus avec la série de concentration la plus faible (0,01 mol/L) sont représentés sur la figure VI.2. Les autres diffractogrammes obtenus avec les autres concentrations sont sensiblement identiques et ne sont pas représentés. Ils ont tous été obtenus à 30°C et 50% d'humidité relative après une période d'équilibre d'une heure avant les mesures. En comparant les diagrammes obtenus avec celui de l'argile ammoniée initiale, aucune différence significative n'est à mettre en évidence sur l'ensemble des diagrammes. Toujours par rapport à l'échantillon de départ, la position de la réflexion *001* reste constante à 1,19 nm et sa largeur à mi hauteur n'évolue pas. Ces résultats confirment les conclusions obtenues, notamment l'absence d'intercalation et d'échange cationique.





**Figure VI.2 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence), l'acétonitrile (b), le M.T.B.E (c), le dichlorométhane (d) et le benzène (e). Toutes les molécules sont en concentration 0,01 mol/L.**

Dans les paragraphes qui suivent nous apportons quelques éléments pour expliquer cette absence de sorption, notamment en s'intéressant aux propriétés des molécules et s'appuyant sur des travaux déjà réalisés et présentés dans la littérature.

## VI.3.2. Discussion

### VI.3.2.1. L'acétonitrile

Zhang *et al.* (1990b, 1990c) ont étudié la sorption et la désorption de l'acétonitrile sur des montmorillonites K, Na, Mg et Ca. Dans leurs travaux, l'adsorption est mise en évidence notamment par la présence de deux bandes nouvelles en infrarouge : une bande C≡N à 2260 cm<sup>-1</sup> et une bande de déformation HCH à 1375 cm<sup>-1</sup>. Mais la fréquence de ces bandes ne change pas entre le spectre infrarouge de la molécule d'acétonitrile en solution et celui de la molécule sorbée sur la surface de l'argile. L'absence de déplacements des fréquences montre clairement l'absence d'interaction (Zhang *et al.*, 1990b), et est donc indicative d'une adsorption très faible et à priori facilement réversible. Zhang *et al.* (1990c) ont de plus montré que pour la montmorillonite K l'adsorption est limitée en comparaison des montmorillonites échangées avec Na, Ca et Mg. Les feuillets plus collapsés de la montmorillonite K empêcheraient les molécules d'entrer dans l'espace interfoliaire, alors qu'elles le peuvent dans le cas des autres montmorillonites plus expansées. Ces auteurs

n'attribuent pas la sorption de l'acétonitrile sur la montmorillonite à des liaisons particulières entre les molécules organiques et la surface de l'argile, mais à un phénomène de physisorption à la surface des particules (molécule en solution formant une couche interfaciale). La taille de l'ammonium se rapproche de celui du cation potassium, comme expliquée dans le chapitre 3, et confère donc à l'argile ammoniée des propriétés proches de l'argile potassique. Ceci explique que dans nos conditions, l'acétonitrile ne soit donc pas retenu sur l'argile ammoniée, quelle que soit la concentration.

#### **VI.3.2.2. Le MTBE**

Hoffman et Brindley (1960) ont étudié l'adsorption de composés aliphatiques non ioniques en solution sur une montmorillonite calcique, notamment des éthers et des éthers nitriles. Ils ont montré que la longueur de la chaîne avait une influence importante sur la sorption de la molécule, et qu'une longueur de chaîne minimum de 5 ou 6 unités de groupe  $\text{CH}_2$  était nécessaire pour observer une adsorption de la molécule présente en phase aqueuse. D'autre part, Leal-Bautista et Lenczewski (2002) ont mis en évidence la sorption très faible du MTBE sur des argiles naturelles contenant peu de matière organique. La quantité de MTBE sorbée est directement dépendante de la quantité de matière organique dans les argiles (Leal-Bautista et Lenczewski, 2002 ; Greenwood *et al.*, 2007). La courte chaîne du MTBE et la quasi absence de carbone d'origine organique dans nos échantillons ne semblent donc pas favoriser l'adsorption du MTBE sur la montmorillonite SWy-2 ammoniée.

#### **VI.3.2.3. Le dichlorométhane**

Dans nos conditions (expérience en solution), le dichlorométhane n'est pas retenu sur l'argile ammoniée. Lors du lessivage de cette argile par une solution contenant du dichlorométhane, l'interaction principale sera donc une dissolution des matières organiques éventuellement présentes. De plus, parmi les composés étudiés, c'est celui qui possède la plus grande tension de vapeur et une évaporation très rapide dans les conditions ambiantes est donc à envisager. La littérature (Cabbar *et al.*, 1996, 1998) a d'ailleurs montré que ces hydrocarbures halogénés sont souvent détectés dans les phases gaz du sol et présentent donc une fixation possible en phase vapeur.

#### VI.3.2.4. Le benzène

Comme dans le cas des molécules précédentes, il n'y a pas de sorption du benzène sur l'argile ammoniée. Du fait de la symétrie de la molécule, le moment dipolaire du benzène est nul et la capacité de former des liaisons est donc limitée. Différents auteurs ont étudiés la sorption en phase gazeuse. Jaynes et Vance (1999) ont expliqué que les argiles naturelles sont des sorbants inefficaces pour un composé organique non polaire et non ionique (NOCs) tel que le benzène. Ces auteurs ont notamment expliqués que les cations échangeables naturels de l'argile (principalement  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ) sont hydratés dans l'eau et produisent donc une couche hydrophilique à la surface de l'argile qui limite l'adsorption du benzène. En présence de cations ammonium, cette couche d'hydratation autour du cation existe également et a le même rôle. L'augmentation de la valence du cation peut favoriser la sorption. Malgré des quantités sorbées très limitées, Rogers *et al.* (1980) ont montré que l'adsorption du benzène était trois fois supérieure sur une argile saturée avec l'aluminium qu'une argile saturée avec le calcium. Les cations monovalents, comme l'ammonium, ne semblent donc pas les plus propices à l'adsorption du benzène.

Plusieurs autres études (Lee *et al.*, 1990 ; Smith et Galan, 1995 ; Jaynes et Vance, 1999 ; Koh et Dixon, 2001) se sont intéressées à la sorption sur l'argile du benzène sous forme aqueuse, mais chacune de ces études a porté sur une argile préalablement échangée par des cations alkylammonium ou des cations organiques aromatiques, afin d'augmenter la distance de l'espace interfoliaire et de favoriser les possibilités d'intercalation. Yong et Rao (1991) ont étudié la contamination des hydrocarbures du pétrole et ont montré que les mécanismes de liens entre ces hydrocarbures non polaires et la surface de l'argile se fait par l'intermédiaire de l'attraction de Van der Waals. Ils ont de plus noté que des solutions diluées d'hydrocarbures dans l'eau, i.e. des concentrations d'hydrocarbures à ou sous la limite de solubilité, ne présentent aucune adsorption sur les sols argileux. Pour nos concentrations supérieures, le séchage à 40°C suffirait à éliminer les liaisons de Van der Waals connue pour être très faible. En phase aqueuse, le benzène va donc principalement jouer un rôle de solvant en dissolvant notamment des espèces organiques sans être retenu directement sur l'argile ammoniée.

Les travaux cités ci-dessus apportent des éclaircissements sur la non-sorption du benzène. Cependant, sa très faible dissolution dans l'eau et sa grande volatilité vont en faire un polluant susceptible de se retrouver également dans la phase gazeuse des sites de

stockage. Des auteurs (Lee *et al.*, 1990 ; Hinedi *et al.*, 1993 ; Zhu et Su, 2002) ont d'ailleurs montré que la sorption du benzène sous forme vapeur sur des montmorillonites est possible. A partir de la phase gazeuse, Doner et Mortland (1969a) ont montré la possibilité de former des complexes cuivre-benzène dans l'espace interfoliaire d'une montmorillonite (Pinnavaia et Mortland, 1971 ; Vande Poel *et al.*, 1973).

### VI.3.3. Conclusion partielle

Pour l'acétonitrile, le MTBE, le dichlorométhane et le benzène, une diminution de la quantité de carbone résiduel est observée avec l'augmentation de la concentration initiale en molécules. En effet, avec la concentration en solution qui augmente, la capacité de solvation de ces molécules augmente également. Il en résulte donc une meilleure capacité pour dissoudre ou désorber le carbone résiduel présent sur l'argile ammoniée. Dans le contexte du site de stockage des déchets, un lessivage des argiles par ces molécules sera donc observé.

Cependant, dans le cas du benzène une faible adsorption en solution, par l'intermédiaire de liaisons de Van der Waals, suivie d'une désorption pendant le séchage ne peut pas être totalement exclue. Ces modes de fixation, principalement par physisorption, sont à priori envisageables pour les autres molécules, tout en restant extrêmement limités. Avec une telle facilité de désorption on peut penser que dans le site de stockage, la fixation d'autres molécules plus réactives sera certainement dominante. Non fortement retenues par la barrière argileuse, les molécules d'acétonitrile, de MTBE, de dichlorométhane et de benzène présentent donc un danger potentiel pour la pollution des nappes phréatiques et du sous-sol.

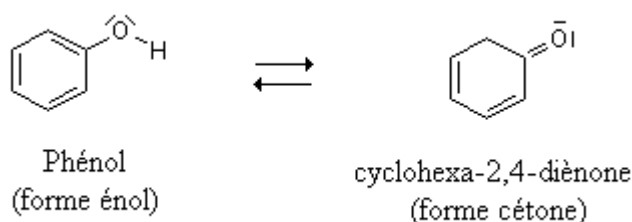
## VI.4. Une sorption faible

### VI.4.1. Le phénol

#### VI.4.1.1. Mise en évidence de la sorption

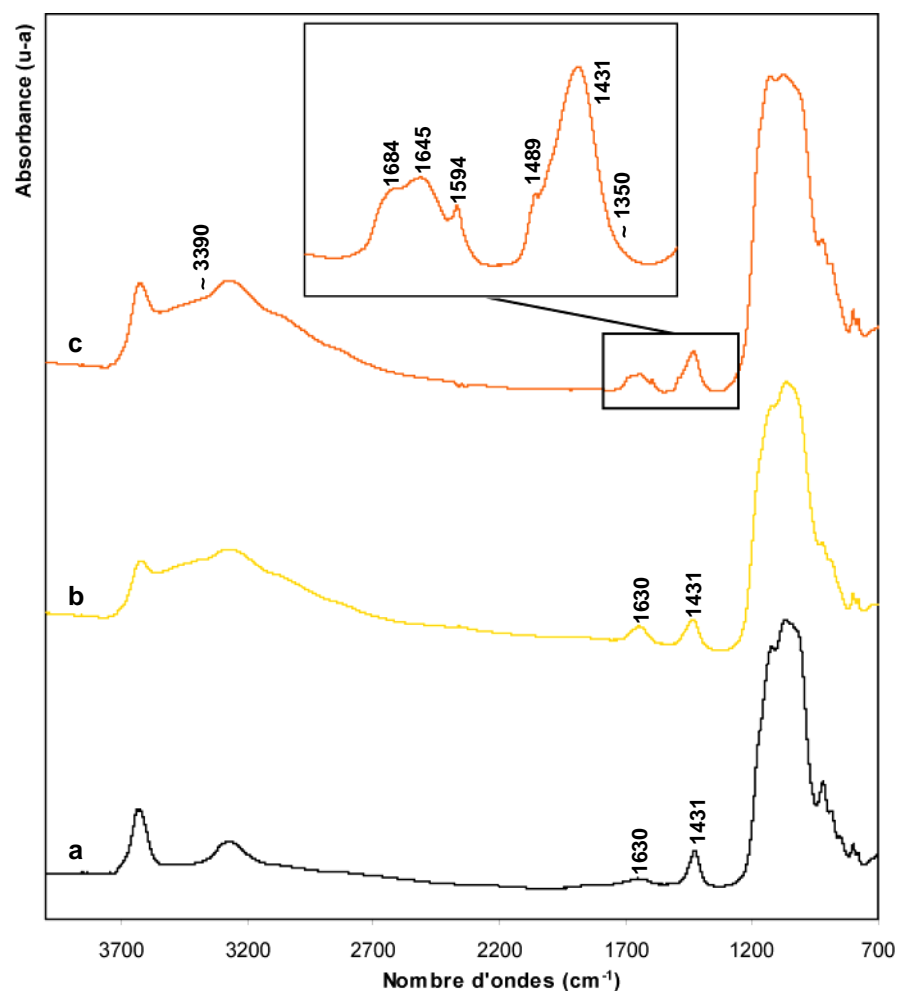
Certains auteurs se sont intéressés à la sorption du phénol sur des argiles préalablement modifiées par des cations alkylammonium (Cowan et White, 1960 ; Zhang et Sparks, 1993 ; Dentel *et al.*, 1995 ; Koh et Dixon, 2001 ; Richards et Bouazza, 2007). Sur des argiles non modifiées, l'adsorption du phénol sous forme solide par traitements mécaniques (Ovadyahu *et al.*, 1998a, 1998b) et la sorption du phénol en phase vapeur (Luh et Baker, 1970 ; Fenn et Mortland, 1972) ont été étudiées.

Dans notre cas, à faible concentration (0,01 mol/L), aucune fixation significative n'est mise en évidence par le dosage du carbone et la comparaison des spectres infrarouge avant et après interaction. Avec la concentration à saturation dans l'eau (environ 0,7 mol/L), une sorption est observée. La quantité de carbone mesurée est de 15,9 mg/g, ce qui correspond à environ 0,18 mmol de phénol sorbée par gramme d'argile. Le spectre infrarouge de l'argile après interaction avec la solution de phénol saturée confirme la présence de molécules sur l'argile ammoniée (figure VI.3 (c)). Cette faible quantité sorbée a récemment été confirmée par les travaux de Richards et Bouazza (2007) qui ont montré une très faible sorption du phénol sur une bentonite naturelle non modifiée. Les vibrations d'élongation du cycle aromatique sont observées à 1489 et 1594  $\text{cm}^{-1}$ . Ils sont caractéristiques de la fixation du groupe phénolique sur les cations de l'espace interfoliaire, à travers une molécule d'eau (Ovadyahu *et al.*, 1998a, 1998b). Même si la forme énol est ultra-majoritaire, l'équilibre céto-énolique du phénol existe :



La bande observée à 1684  $\text{cm}^{-1}$  est directement attribuable à la liaison C=O de la forme cétone du phénol. La présence de cette forme n'est pas totalement expliquée. Cependant il est connu que la formation de la forme cétone est catalysée par les bases et les acides. Le caractère acide de l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  (acide faible conjugué de la base  $\text{NH}_3$ ,

$pK_a = 9,2$ ) semble donc favoriser la formation de la forme cétone. La bande de déformation dans le plan de l'eau H-O-H initialement à  $1630\text{ cm}^{-1}$  est déplacée vers des fréquences plus grandes, autour de  $1645\text{ cm}^{-1}$ . La bande de déformation de  $\text{NH}_4^+$  ( $1431\text{ cm}^{-1}$ ) reste identique. Un très léger épaulement vers les basses fréquences peut être attribué à la présence de bandes de déformation des OH autour de  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Des auteurs citent souvent une bande autour de  $3390\text{ cm}^{-1}$  due aux élongations des OH. Mais dans notre cas il est difficile de la mettre en évidence en raison de la présence des bandes d'élongation liées au  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

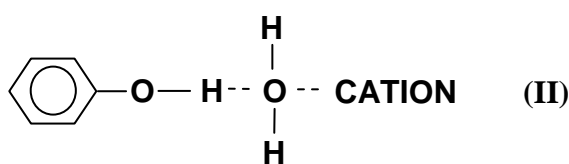
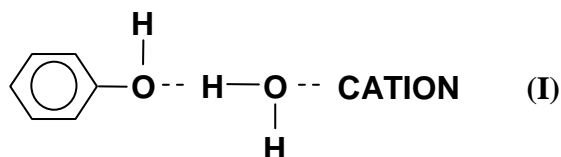


**Figure VI.3 : Spectres infrarouge de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence) et le phénol en concentration 0,01 mol/L (b) et en solution saturée (c).**

#### VI.4.1.2. Modes du fixation du phénol

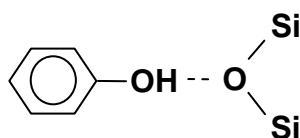
Le phénol est un acide faible ( $pK_a=9,9$ ). Saltzman et Yariv (1975) ont proposé une étude intéressante de la sorption du phénol dans une montmorillonite saturée avec différents cations. Le phénol interagit avec l'eau et peut se comporter comme un donneur ou un accepteur de protons. Quand le phénol est associé avec des cations monovalents, la

configuration I est généralement majoritaire par rapport à la configuration II (Fenn et Mortland, 1972). Dans l'association I, le phénol révèle son caractère basique et se comporte comme un accepteur de protons alors qu'il se comporte comme un donneur de protons dans l'association II. Dans ces deux configurations, le phénol se fixe sur le cation par l'intermédiaire des molécules d'eau de sa couche d'hydratation.



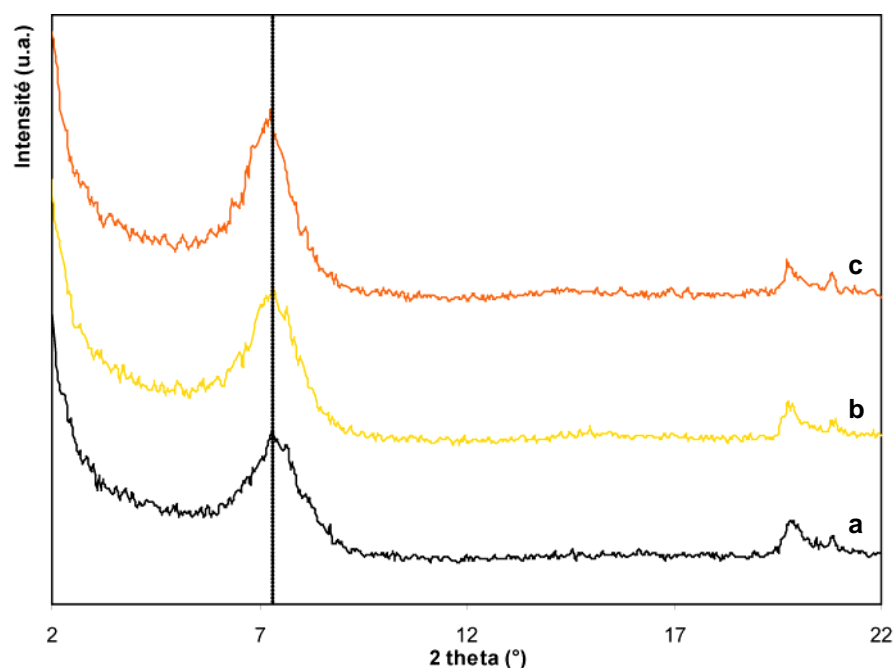
Avec l'augmentation du pouvoir polarisant du cation, la force des liaisons hydrogènes entre l'eau d'hydratation du cation et l'oxygène des couches augmente également. En conséquence, le caractère basique du groupe phénol devient insuffisant pour casser ces liaisons hydrogènes, et le phénol se comporte plutôt comme un donneur de protons (association II). Le pouvoir polarisant ( $Z/R$ , où  $Z$  est la charge et  $R$  le rayon ionique du cation) de l'ammonium est d'environ 0,69, soit très faible. Pour comparaison, le pouvoir polarisant du sodium est de 1,02 et celui du potassium de 0,75. En présence d'ammonium comme cation interfoliaire, la liaison hydrogène entre l'eau d'hydratation et le feuillet est donc très faible en comparaison au sodium par exemple. Avec l'argile ammoniée, le phénol va donc avoir tendance à se comporter comme un accepteur de protons (configuration I), la liaison hydrogène entre l'eau d'hydratation et le feuillet étant « facile » à casser.

L'ammonium est un cation qui possède une faible énergie d'hydratation. L'absence d'eau peut parfois conduire à la formation de liaisons hydrogènes directement avec l'oxygène de surface des couches tétraédriques. Cette conformation doit cependant rester très largement minoritaire.



### VI.4.1.3. Un espace basal non modifié

Aucune modification significative des diffractogrammes des rayons X n'est observée (figure VI.4). Saltzman et Yariv (1975) n'observent également pas d'augmentation majeure de la distance basale des montmorillonites quand le phénol intercalé se comporte comme un accepteur de protons (configuration I). Au contraire une diminution est même parfois observée. La distance basale de la montmorillonite sodique reste par exemple à 1,28 nm avant et après l'intercalation, alors que celle de la montmorillonite potassique passe de 1,23 à 1,18 nm après l'intercalation du phénol. Greene-Kelly (1955) a montré qu'en l'absence d'augmentation importante de la distance basale, les groupes aromatiques se placent parallèlement au feuillet. L'absence de modifications importantes de la distance basale n'exclue donc pas l'éventuelle présence de molécules de phénol dans l'espace interfoliaire.



**Figure VI.4 :** Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence) et le phénol en concentration 0,01 mol/L (b) et en solution saturée (c).

La sorption du phénol reste cependant très faible et facilement réversible. Le phénol est en effet désorbé même à température ambiante. Notre étude a montré qu'au bout de quelques jours supplémentaires à 40°C la totalité du phénol était désorbée. Une étude précédente de Saltzman et Yariv (1975) a elle montré que le phénol était totalement désorbé de la montmorillonite après une semaine à l'air ambiant à 40% d'humidité relative.



## VI.4.2. L'éthanol et l'acétone : une sorption uniquement à faible concentration

### VI.4.2.1. L'éthanol

Les résultats obtenus avec l'éthanol sont à étudier avec attention. En effet, pour la faible concentration (0,01 mol/L) les quantités de carbone augmentent dans l'échantillon d'argile et ceci montre une fixation de l'éthanol. Avec la concentration 0,01 mol/L, la quantité d'éthanol fixée sur l'argile reste cependant relativement faible, de l'ordre de 0,24 mmol d'éthanol par gramme d'argile. Cette sorption semble de plus difficile à mettre en évidence avec la spectroscopie d'absorption infrarouge en l'absence de différences significatives dans les spectres (figure VI.5 (b)). Pour les plus fortes concentrations (1 mol/L et solution pure), aucune fixation n'est observée après le séchage à 40°C.

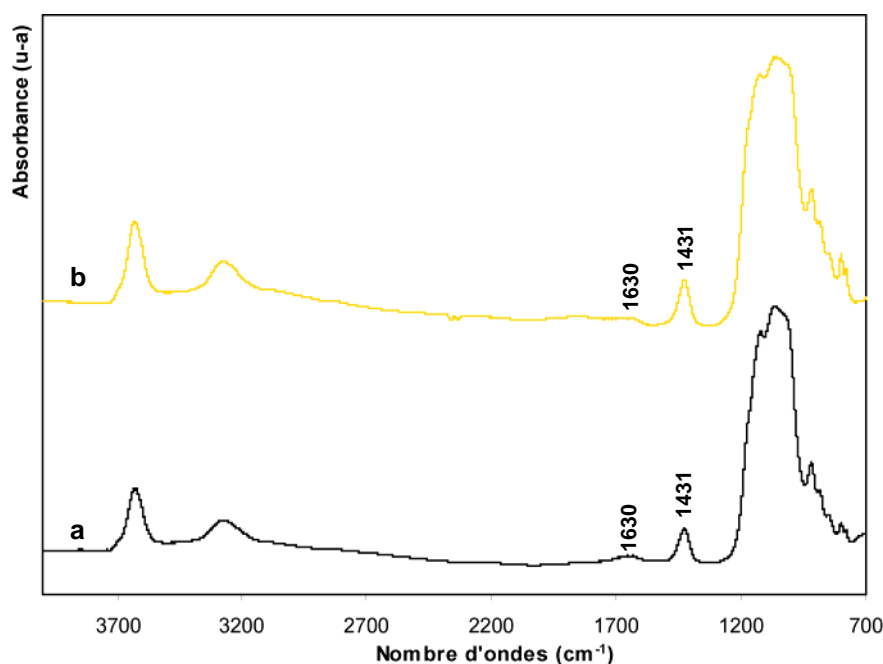


Figure VI.5 : Spectres infrarouge de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence) et l'éthanol (b) en concentration 0,01 mol/L.

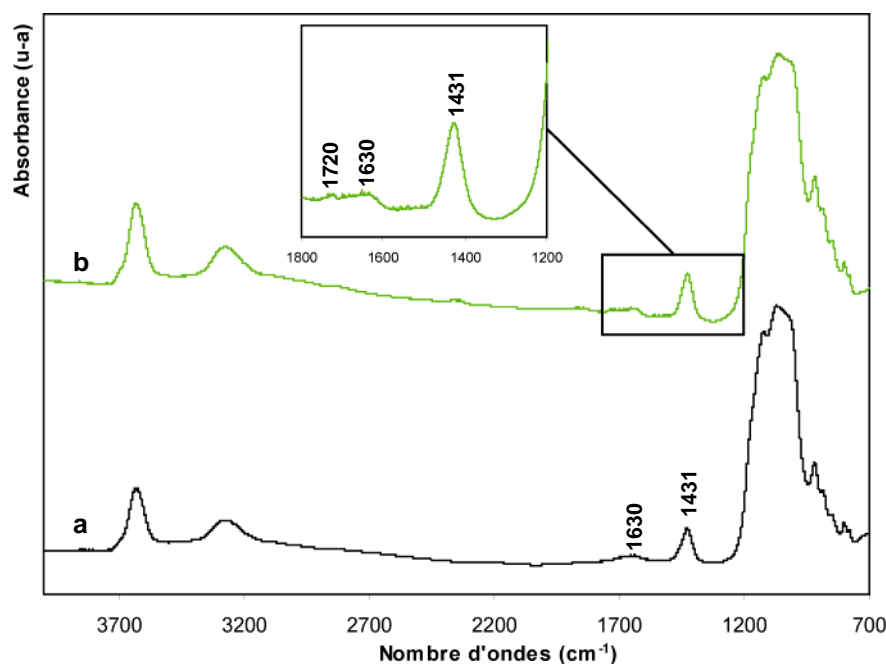
L'adsorption de l'éthanol en phase vapeur sur des montmorillonites a été étudiée par Dowdy et Mortland (1967). Dans leurs conditions, ils ont notamment montré que l'argile ammoniée retenait faiblement l'éthanol et les molécules fixées étaient très rapidement évacuées à 40% d'humidité relative. Annabi-Bergaya *et al.* (1979, 1980a, 1980b, 1981) ont réalisé une étude complète de l'adsorption d'alcools en phase gazeuse dans les smectites et

notamment des différents modes de fixation possible de l'alcool. Ils ont montré que suite à un équilibre en phase vapeur, le nombre de molécules de méthanol liées au cation de coordination représentait uniquement une petite fraction, entre 10 et 25%, de la quantité totale de molécules retenues par l'argile. Une grande quantité est sorbée dans la microporosité de l'argile par des liaisons hydrogènes avec les oxygènes de surface notamment.

Dans notre cas, en solution, plusieurs raisons peuvent expliquer les faibles quantités fixées ou l'absence de fixation. German et Hardling (1969) ont montré que l'adsorption d'alcools aliphatiques sur une kaolinite ou une montmorillonite saturée avec des cations calcium et sodium dépendait de la longueur de la chaîne de l'alcool et de la nature du cation. Hoffmann et Brindley (1960) ont notamment observé qu'une longueur de chaîne minimum de cinq unités était nécessaire pour observer une adsorption significative à partir de la phase aqueuse. Ainsi la capacité de fixation de l'éthanol, qui ne possède que 2 unités, serait fortement diminuée. Toujours à partir d'espèces en solution, Zhang *et al.* (1990a) ont réussi à observer une isotherme d'adsorption linéaire pour l'éthanol sur des montmorillonites calcique et sodique. Ils ont montré que ces espèces organiques neutres n'étaient pas fixées par une liaison chimique spécifique à la surface des feuillets et attribuent cette isotherme linéaire à une distribution proportionnelle à du soluté entre les phases interfaciales de la particule argileuse et la solution.

#### VI.4.2.2. L'acétone

Les résultats obtenus avec l'acétone sont à rapprocher des résultats obtenus avec l'éthanol : une fixation de l'acétone à faible concentration (0,01 mol/L), et l'absence de fixation pour les plus fortes concentrations (1 mol/L et solution pure), dans nos conditions opératoires après un séchage à 40°C. Contrairement à l'éthanol, la fixation de l'acétone est visible par spectroscopie infrarouge grâce à une très faible bande à 1720 cm<sup>-1</sup>, caractéristique de l'élongation de la liaison C=O (figure VI.6 (b)).



**Figure VI.6 : Spectres infrarouge de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence) et l'acétone (b) en concentration 0,01 mol/L.**

Doner et Mortland (1969b) ont identifié les fréquences d'élongation de la liaison C=O de l'acétone sur une montmorillonite modifiée avec des cations alkylammonium à 1710 ou 1712  $\text{cm}^{-1}$  selon le type de cation. Parfitt et Mortland (1968) ont fait une étude intéressante d'une montmorillonite échangée avec différents cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{NH}_4^+$ ) en interaction avec de l'acétone sous forme gazeuse. Dans leur étude, l'acétone est fixée directement sur le cation échangeable par une liaison hydrogène avec le groupe carbonyle. Cependant ce travail s'est intéressé à des montmorillonites totalement deshydratées sur lesquelles étaient ensuite sorbées des molécules d'acétone à partir de la phase gazeuse.

Dans notre cas, la très faible intensité de la bande à 1720  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre (b) de la figure VI.6 est indicative d'une très faible sorption. La quantité d'acétone adsorbée obtenue à partir de l'analyse du carbone est de l'ordre de 0,1 mmol d'acétone/g d'argile. En général, une bande d'élongation C-C de faible intensité est observée autour de 1200  $\text{cm}^{-1}$  pour les cétones mais se retrouve ici impossible à pointer en raison de la présence des vibrations de Si-O dans la même région. Il en est de même pour la bande de déformation des  $\text{CH}_3$ , de faible intensité, observé autour de 1440  $\text{cm}^{-1}$ , dont l'identification n'est pas possible dans notre cas à cause de la présence de la bande de déformation de  $\text{NH}_4^+$ . D'après les travaux de Parfitt et Mortland (1968), une fixation de quelques molécules d'acétone sur les

cations interfoliaires peut être envisagée, principalement par l'intermédiaire de molécules d'eau. Cependant nous manquons d'information sur les spectres infrarouge pour conclure précisément, et comme dans le cas de l'éthanol nous pensons qu'une distribution des molécules d'éthanol entre les phases interfaciales de l'argile et la solution pourrait expliquer la présence d'acétone à faible concentration.

Notons que dans le travail de Parfitt et Mortland (1968) et pour les montmorillonites qu'ils ont étudiées, une exposition de 20 à 60 minutes à l'air ambiant suffit pour que l'acétone soit totalement désorbée et remplacée par des molécules d'eau. C'est donc une sorption faible et facilement réversible qui est mise en évidence. Dans notre cas, on peut penser que la fixation de l'acétone est de plus facilement réversible.

#### **VI.4.2.3. Evolution des distances basales**

Les diffractogrammes des rayons X des argiles après interactions avec l'acétone et l'éthanol sont représentés sur la figure VI.7. En absence ou en présence de fixation, les diffractogrammes présentent la même allure, et la distance basale, caractérisée par la réflexion  $001$ , n'évolue pas. Il semble donc difficile d'établir des conclusions claires à partir de ces diffractogrammes. En effet, les quantités fixées étant très faibles, il est difficile de conclure sur la présence ou l'absence de molécules dans l'espace interfoliaire. De plus nous savons, comme présenté dans le paragraphe précédent sur le phénol, que des molécules peuvent s'insérer en faible quantité sans modifier significativement la largeur et la position de la réflexion  $001$ .

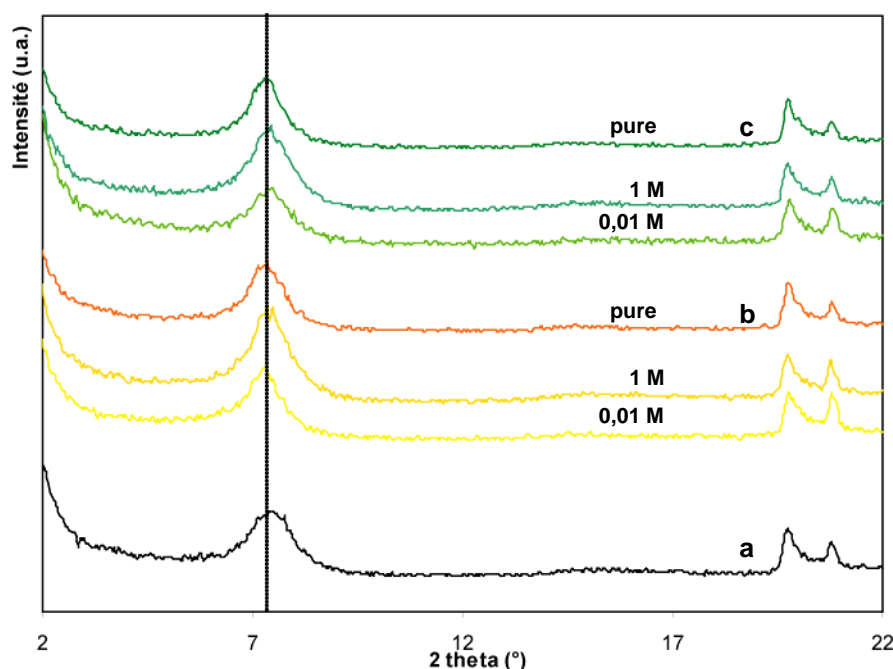


Figure VI.7 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence), l'éthanol (b) et l'acétone (c). Les trois concentrations en molécules sont représentées par des teintes de couleurs croissantes avec la concentration.

#### VI.4.2.4. Interprétations et conclusion

Nous avons vu qu'après nos traitements, les quantités d'acétone et d'éthanol adsorbées sur l'argile étaient plus importantes avec la faible concentration (0,01 mol/L) qu'avec les concentrations supérieures (adsorption nulle). Bissada *et al.* (1967) ont étudié l'adsorption de l'éthanol et de l'acétone liquide sur des montmorillonites préalablement déshydratées par un chauffage à 225°C pendant une nuit. En l'absence de concurrence avec les molécules d'eau, ils ont ainsi montré la possibilité d'une interaction cation-dipôle possible. D'après Benson et King (1965) et Bissada *et al.* (1967), l'énergie d'interaction,  $E_i$ , entre un ion et une molécule polaire peut s'exprimer de la manière suivante :

$$E_i = -\frac{C_A^+ \cdot \mu_P}{4\pi\epsilon_0 r_i^2}$$

où  $C_A^+$  est la charge cationique ;  $r_i$  est la distance d'interaction ion-molécule et  $\mu_P$  le moment dipolaire de la molécule. A partir du calcul de ces énergies d'interaction, Bissada *et al.* (1967) ont mis en évidence une augmentation de l'adsorption selon la nature du cation :  $K^+ < Na^+ < Ba^{2+} < Ca^{2+}$ . Pour une charge cationique identique, l'adsorption augmente quand le rayon ionique du cation interfoliaire diminue. Le rayon ionique de l'ammonium étant encore

supérieur à celui du potassium, l'énergie d'interaction sera encore plus faible. La sorption sur l'argile ammoniée serait donc limitée.

Nous avons mis en évidence que les phénomènes de physisorption semblaient prédominer pour ces molécules. Pour expliquer les présences d'éthanol et d'acétone fixés à faible concentration après le chauffage à 40°C, et leurs absences à plus fortes concentrations, nous nous sommes intéressés aux pressions de vapeur des solutions pour émettre une hypothèse. La loi de Raoult régit approximativement la pression de vapeur saturante de mélanges de liquides. Elle indique que la pression de vapeur en équilibre au-dessus d'une solution est dépendante de la pression de vapeur saturante  $P_A^\circ$  du liquide pur à la même température multipliée par sa fraction molaire  $x_A$  dans le solvant :  $P_A = P_A^\circ \times x_A$ . L'abaissement relatif de la tension de vapeur du solvant est donc directement dépendant de la concentration du soluté. L'éthanol et l'acétone sont plus volatils que l'eau, et possèdent donc une tension de vapeur plus élevée (tableau II.5). Une solution plus concentrée en éthanol ou en acétone aura donc une tension de vapeur plus forte, et sera donc plus facilement volatile. Ce phénomène peut expliquer que la quantité de molécule fixée décroît avec la concentration, à cause de l'évaporation du soluté qui augmente. Le séchage à 40°C de nos échantillons favorise le processus.

### VI.4.3. Conclusion partielle

Dans le cadre des sites de stockage, ces molécules, bien que très faiblement sorbées sur l'argile ammoniée, possèdent des capacités de fixation plus élevées que les molécules étudiées précédemment (acétonitrile, MTBE, dichlorométhane et benzène). Pour l'éthanol et l'acétone, les phénomènes de lessivage de l'argile existent cependant également. Avec l'augmentation de la concentration, la quantité de carbone dans l'argile diminue, vérifiant le rôle de solvant de ces solutions. De la même manière que pour le benzène, ce sont principalement des phénomènes de physisorption qui sont envisagés (liaisons de Van der Waals).

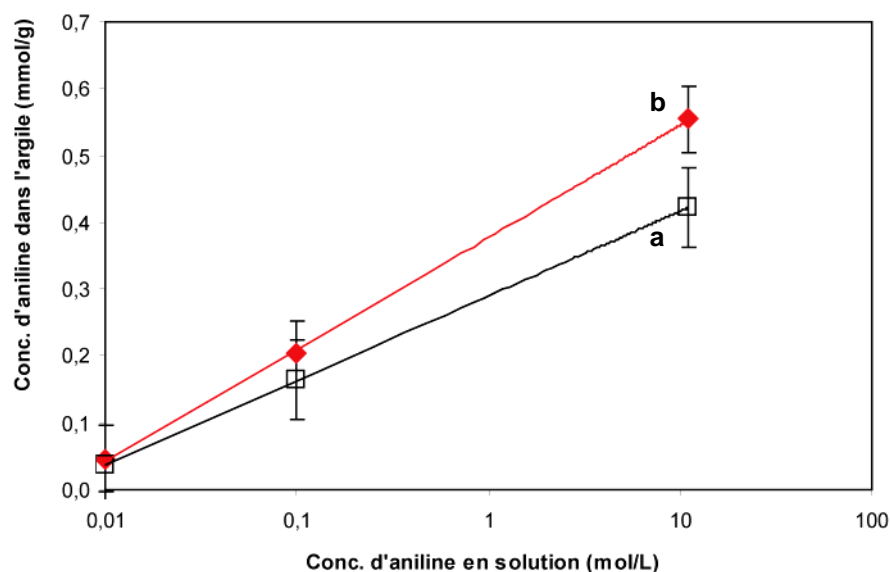
Pour le phénol, une fixation plus forte est mise en évidence, directement attribuée à une fixation d'une certaine proportion de cette molécule sur le cation interfoliaire (par l'intermédiaire, ou non, des molécules d'eau).

## VI.5. L'aniline et le formamide : une forte sorption

### VI.5.1. L'aniline

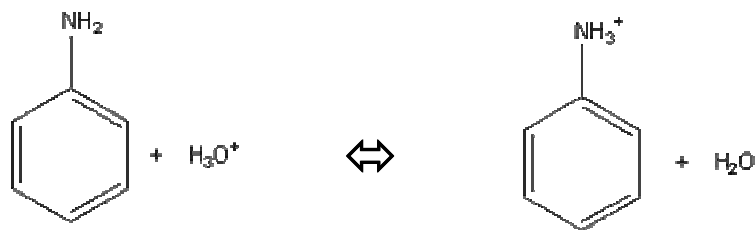
#### VI.5.1.1. La forme protonée de l'aniline

Les analyses des quantités de carbone et d'azote dans l'argile présentes après interaction montrent clairement la fixation de l'aniline sur l'argile ammoniée. D'une manière globale, la quantité fixée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale d'aniline en solution (annexe 1). La figure VI.8 représente les isothermes de sorption de l'aniline, calculées à partir des quantités de carbone et d'azote mesurées dans le solide. Les quantités de carbone et d'azote mesurées dans l'échantillon d'argile ayant interagi avec l'eau ont été soustraites aux valeurs obtenues pour tracer les courbes.



**Figure VI.8 : Isothermes de sorption de l'aniline calculées à partir des analyses en azote (a) et en carbone (b) dans l'argile. La concentration d'aniline en solution est représentée en échelle logarithmique.**

Il est intéressant de constater qu'en utilisant l'azote comme référence, la quantité d'aniline sorbée est plus faible. Cela laisse penser que la quantité d'azote soustraite est trop importante, et qu'un échange cationique partiel des ions  $\text{NH}_4^+$  intervient dans le processus de sorption de l'aniline. Le pKa du couple ion anilinium / aniline est de 4,6. En solution aqueuse l'aniline peut se présenter en partie sous forme protonée (ions anilinium).



Les pH mesurés en solution sont d'environ 7,2. Même si à ces pH la quantité d'aniline prédomine largement, les phénomènes de déplacement chimique va amener à une quantité d'ions anilinium en solution qui peut-être estimée à partir de la formule suivante :

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \rightarrow \quad \frac{[A^-]}{[HA]} = 10^{pH - pKa}$$

$$\text{Donc : } [\text{aniline}] = 10^{7,2-4,6} = 10^{2,6} [\text{ion anilinium}] = 398 [\text{ion anilinium}]$$

La protonation de l'aniline peut de plus se dérouler dans l'espace interfoliaire en raison du caractère acide de l'ammonium interfoliaire. Ce processus a été mis en évidence précédemment avec des montmorillonites saturées avec  $H_3O^+$  ou  $Al^{3+}$  (Yariv *et al.*, 1968 ; Cloos *et al.*, 1979) Même si la transformation est très limitée ( $K=10^{4,6-9,2}=10^{-4,6}$ ), elle peut intervenir en partie et participer à la formation d'ions anilinium ( $C_6H_5NH_2 + NH_4^+ \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + NH_3$ ). Un échange cationique des ions ammonium par les ions anilinium présents en solution intervient donc par deux voies différentes.

Cet échange explique les différences sur les isothermes d'adsorption obtenues à partir des concentrations en carbone et en azote. Une part d'échange cationique est à prendre en compte dans le calcul de l'isotherme avec l'azote. Une estimation du taux d'échange de l'ammonium pour l'anilinium est présentée dans le tableau VI.2, obtenus à partir de :

$$\% \text{ échange} = \frac{[NH_4^+]_{réelle}}{[NH_4^+]_{départ}} = \frac{[N]_{totale} - [Aniline + Anilinium]}{[NH_4^+]_{départ}}$$

où  $[NH_4^+]_{départ}$  est la concentration en ammonium dans l'argile SWy-2( $NH_4$ ) de départ,  $[NH_4^+]_{réelle}$  est la concentration réelle en ions ammonium en position interfoliaire,  $[N]_{totale}$  est la concentration totale en azote en mmol/g (déterminée à partir de l'analyse d'azote du LECO et représentative des molécules d'aniline, d'anilinium et d'ammonium) et  $[Aniline+Anilinium]$  est la concentration en aniline/anilinium en mmol/g (déterminée à partir de l'analyse de carbone LECO).

*Exemple de calcul de l'échange cationique réel pour l'argile traitée avec l'aniline pure :*

Avec :  $[NH_4^+]_{départ}=8,8 \text{ mg/g}$  ;  $[N]_{totale}= 13,7 \text{ mg/g}$  ;



$[\text{Aniline} + \text{Anilinium}] = \text{Quantité totale de carbone} - \text{Quantité dans l'échantillon interagit avec l'eau} = 42,8 - 2,9 = 39,9 \text{ mg/g}$  ;

$M_N = 14 \text{ g/mol}$ ,  $M_C = 12 \text{ g/mol}$  et 6 carbones par molécule d'aniline et d'anilinium, on a :

$$\%_{\text{échange}} = 1 - \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{réelle}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{départ}}} = 1 - \frac{(13,7/14) - ((42,8 - 2,9)/(6 \cdot 12))}{8,8/14} = 32,5\%$$

Le pourcentage d'échange dans l'argile augmente avec la concentration initiale en aniline en solution. Avec la solution pure, près d'un tiers des cations interfoliaires sont échangés. Ce résultat concorde avec Yariv et Cross (2002) qui envisagent des quantités d'anilinium-aniline adsorbées plus importantes à partir de l'aniline pure qu'à partir de l'aniline dans un solvant.

**Tableau VI.2 : Taux de remplacement de l'ammonium par l'anilinium dans l'espace interfoliaire en fonction de l'augmentation de la concentration en aniline dans la solution de départ.**

Concentration de la solution d'aniline qui a interagi avec l'échantillon de montmorillonite (mol/L)	Echange cationique estimé dans la montmorillonite (%)
0,01	13 ( $\pm 3$ )
0,1	17 ( $\pm 3$ )
10,97 (pure)	32 ( $\pm 6$ )

### VI.5.1.2. Une forte adsorption

Les spectres infrarouge après interaction sont représentés sur les figures VI.9 et VI.10. La comparaison des spectres obtenus avec le spectre de départ confirme les résultats obtenus avec l'analyse LECO : peu de différences sur le spectre de l'argile ayant interagi avec l'aniline en concentration 0,01 mol/L, alors que la fixation à plus hautes concentrations est marquée par la présence de bandes nouvelles dont l'intensité augmente avec la concentration en solution.

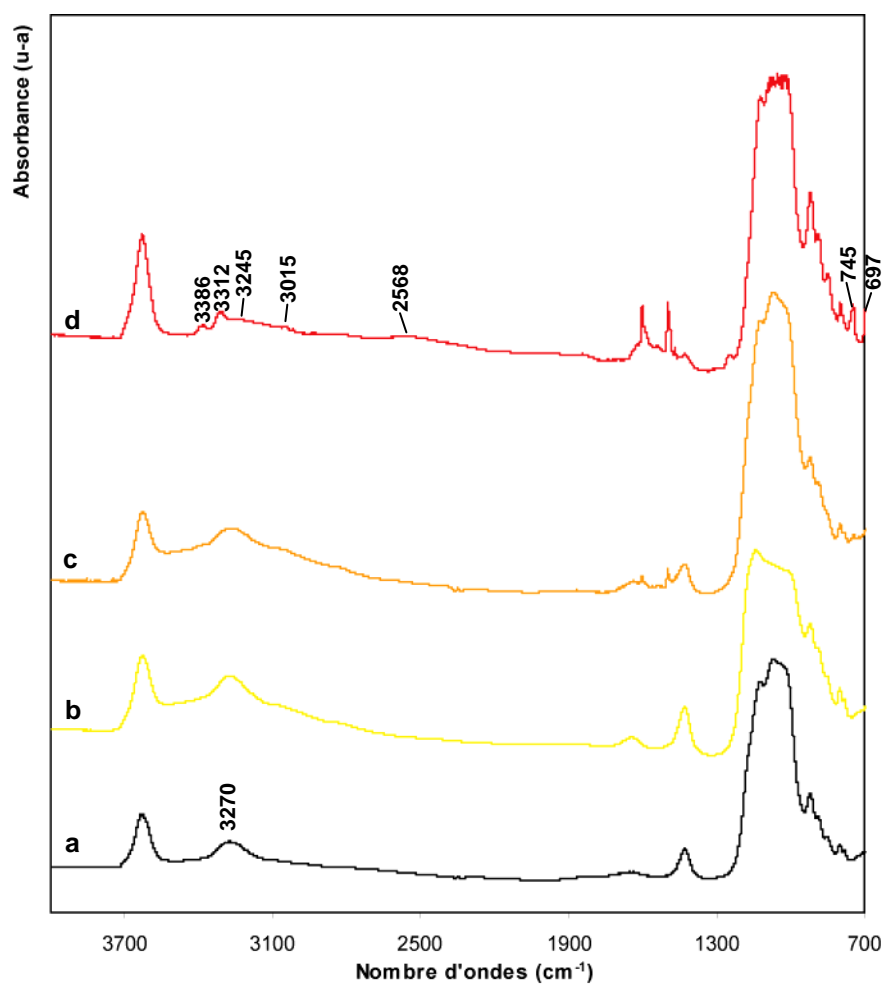
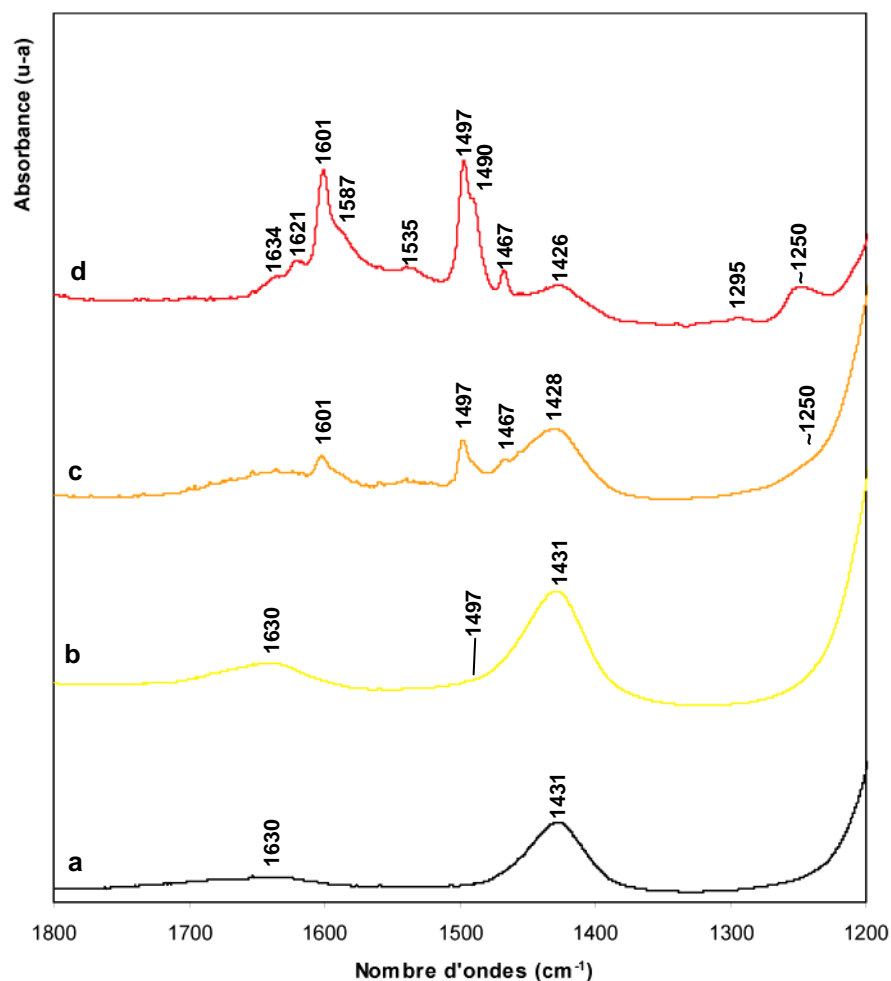


Figure VI.9 : spectres infrarouge de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence), l'aniline en concentration 0,01 mol/L (b), 0,1 mol/L (c) et pure (11 mol/L) (d).



**Figure VI.10 :** Zoom des spectres infrarouge de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence), l'aniline en concentration 0,01 mol/L (b), 0,1 mol/L (c) et pure (11 mol/L) (d).

Comme le phénol, l'aniline est un composé amphiprotique (qui est capable de libérer des protons aussi bien que d'en capter). Yariv *et al.* (1968) ont comparé l'adsorption de l'aniline sur des montmorillonites échangées avec différents cations. Dans ce travail, l'adsorption de l'aniline liquide sur une montmorillonite ammoniée a été peu étudiée. Après 48 heures d'immersion, ils caractérisent la fixation uniquement par une large bande à 2530 cm<sup>-1</sup> visible en infrarouge et indicative de la présence d'une petite quantité de complexe aniline-anilinium. Nous observons cette bande aux environs de 2570 cm<sup>-1</sup> sur le spectre de l'échantillon traité par l'aniline pur (figure VI.9). Notre étude met en évidence un nombre beaucoup plus important de bandes caractéristiques montrant la fixation de l'aniline sous d'autres formes que le seul complexe aniline-anilinium.



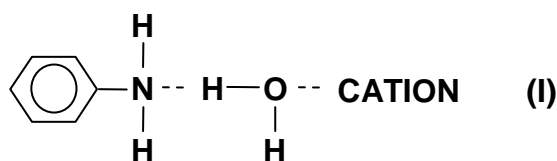
Les spectres infrarouge ont principalement été indexés à partir des travaux de Akalin et Akyüz (1999) qui ont étudié l'aniline liquide. Le spectre infrarouge de l'argile ammoniée après interaction avec l'aniline en concentration pure (figures VI.9 et VI.10 (d)) présente tout d'abord deux bandes pointées à 3386 et 3312  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques des bandes d'élongation asymétrique et symétrique des liaisons N-H de  $\text{NH}_2$ . Des bandes d'élongation sont aussi observées à 3045  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}}$  asymétrique) et 3015 ( $\nu_{\text{CH}}$  symétrique) pour les liaisons C-H du cycle aromatique. La vibration de déformation de  $\text{NH}_2$  ( $\delta_{\text{NH}_2}$  scissoring) est mise en évidence par une bande intense à 1621  $\text{cm}^{-1}$  (figure VI.10 (d)). Les bandes d'élongation asymétrique et symétrique des liaisons C=C ( $\nu_{\text{CC}}$  stretching) sont mises en évidence à 1601 et 1497  $\text{cm}^{-1}$ , avec des épaulements respectifs à 1587 et 1490  $\text{cm}^{-1}$ . La bande à 1535  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à l'anilinium, et plus particulièrement à la bande de déformation angulaire de  $\text{NH}_3^+$  ( $\delta_{\text{NH}_3^+}$ ), déjà observée par Cloos *et al.* (1979) et visible dans l'intervalle 1520-1575  $\text{cm}^{-1}$  (Yariv et Cross, 2002). La bande à 1467  $\text{cm}^{-1}$  est également attribuée à des mouvements d'élongations  $\nu_{\text{CC}}$ . La bande de déformation de  $\text{NH}_4^+$  ( $\delta_{\text{HNNH}}$ ), caractéristique des cations interfoliaires, pointe à environ 1426  $\text{cm}^{-1}$  et son intensité diminue. Une bande faiblement intense autour de 1295  $\text{cm}^{-1}$  est à attribuer à la liaison de déformation de C-H ( $\delta_{\text{CH}}$ ). Les élongations des liaisons de CN ( $\nu_{\text{C-NH}_2}$ ) sont caractérisées par une bande large avec plusieurs contributions autour de 1250  $\text{cm}^{-1}$  après interaction. Outre les vibrations Al-Al-OH (918  $\text{cm}^{-1}$ ), Al-Fe-OH (882  $\text{cm}^{-1}$ ) et Al-Mg-OH (850  $\text{cm}^{-1}$ ) qui ne sont pas modifiées, l'observation de la région 700-950  $\text{cm}^{-1}$  met en évidence deux bandes nouvelles : à 745 et autour de 700  $\text{cm}^{-1}$  (figure IV.9 (d)) liées respectivement aux bandes de déformations hors du plan des liaisons C-H ( $\nu_{\text{CH}}$  hors du plan) et à celle du cycle aromatique ( $\nu_{\text{cycle}}$  hors du plan). Après interaction de l'argile avec la solution d'aniline pure, les bandes d'élongation des OH (autour de 3600 et 3300  $\text{cm}^{-1}$ ) et de déformation dans le plan de l'eau (1634  $\text{cm}^{-1}$ ) sont très faibles en comparaison des autres spectres. Cet échantillon semble donc contenir très peu d'eau.

Lorsque la concentration en aniline en solution diminue, l'intensité des bandes caractéristiques de la fixation décroît. Sur le spectre de l'argile après interaction avec l'aniline en concentration 0,1 mol/L (figures VI.10 (c)), les deux bandes d'élongation asymétrique et symétrique des liaisons C=C ( $\nu_{\text{CC}}$  stretching) à 1601 et 1497  $\text{cm}^{-1}$  sont mises

en évidence, ainsi que la  $\nu_{CC}$  à  $1467\text{ cm}^{-1}$ . Sur l'échantillon qui était en contact avec l'aniline en concentration  $0,01\text{ mol/L}$ , uniquement un très léger épaulement à  $1497\text{ cm}^{-1}$  peut être distingué (figures VI.10 (b)). Quand la concentration de la solution d'aniline qui a interagi avec l'argile diminue, l'absence de déplacement en fréquence des bandes montre que la fixation de l'aniline en milieu pur ou en milieu dilué s'opère majoritairement de la même façon.

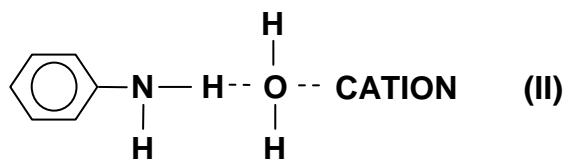
### VI.5.1.3. Les modes de fixation de l'aniline

Les liaisons observées après interaction avec l'aniline se rapprochent fortement du comportement de l'aniline sur des montmorillonites Al, Mg, H, Na et K (Yariv *et al.*, 1969). Avec ces argiles, l'aniline se fixe principalement sur le cation interfoliaire par l'intermédiaire de molécules d'eau. L'aniline est en effet une base faible qui est en compétition avec les oxygènes de surface pour former des liaisons hydrogènes avec l'eau interfoliaire (au caractère acide) autour du cation. Par conséquent, elle peut se comporter comme un donneur ou un accepteur de protons et le pouvoir polarisant du cation joue un rôle prépondérant sur le comportement de l'aniline. Comme nous avons vu dans le chapitre IV, l'ammonium possède un pouvoir polarisant très faible. Or la force des liaisons hydrogène entre les feuillettes de l'argile et l'eau d'hydratation du cation augmente avec l'augmentation du pouvoir polarisant du cation interfoliaire. Ainsi, avec l'ammonium, l'eau d'hydratation est faiblement fixée et l'aniline aura une grande capacité à se comporter comme une base, et à attirer les protons de l'eau d'hydratation. Elle va donc principalement se comporter comme un accepteur de protons (association I).



Dans cette conformation, les deux atomes d'hydrogène de l'aniline sont libres. Les deux bandes d'élongation de  $\text{NH}_2$  (symétrique à  $3312\text{ cm}^{-1}$  et asymétrique à  $3386\text{ cm}^{-1}$ ) qui apparaissent sur le spectre infrarouge dans la région  $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  permettent de vérifier la prédominance de ce mode de fixation.

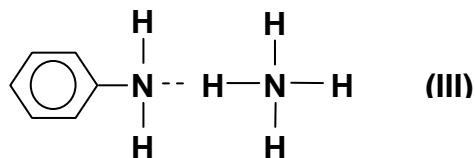
Cependant une petite proportion d'aniline fixée différemment ne peut pas être négligée. Toujours fixée par l'intermédiaire d'une molécule d'eau sur le cation, l'aniline peut aussi se comporter comme un donneur de protons (association II).



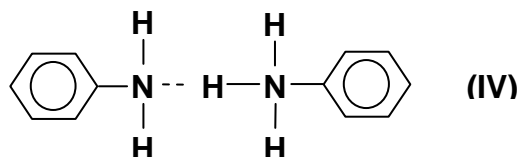
Dans ces deux associations, les cations peuvent être des ions ammonium, mais aussi des ions anilinium suite à l'échange cationique. Heller et Yariv (1970) ont en effet mis en évidence la présence possible d'un complexe nommé aniline-anilinium dans l'espace interfoliaire. Une fixation forte de l'aniline sur le cation interfoliaire est renforcée par l'étude de la principale bande d'élongation. Sa fréquence se déplace de  $3270\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de départ (figure VI.9 (b)) à environ  $3245\text{ cm}^{-1}$  après interaction avec l'aniline pure (figure VI.9 (d)), montrant une élongation des liaisons N-H du cation interfoliaire. De la même façon, certaines liaisons de l'aniline ont leur fréquence qui diminue après la fixation de la molécule sur l'argile. Les bandes d'élongation asymétrique et symétrique des liaisons N-H se déplacent de  $3500$  et  $3418\text{ cm}^{-1}$  dans l'aniline pure en solution (Akalin et Akyüz, 1999) à  $3386$  et  $3312\text{ cm}^{-1}$  après traitement (figure VI.9 (d)), et la fréquence de la liaison d'élongation de CN ( $\nu_{\text{C-NH}_2}$ ) diminue de  $1279\text{ cm}^{-1}$  dans l'aniline pure (Akalin et Akyüz, 1999) à environ  $1250\text{ cm}^{-1}$  après interaction (figure VI.10 (d)). Cette dernière présente de plus un dédoublement, caractéristique de deux types de liaison CN montrant deux modes de fixation de l'aniline (sur les ions ammonium et anilinium).

En l'absence de molécules d'eau, une fixation de l'aniline directe sur le cation est à envisager (association III). Ce type de liaison directement sur le cation est généralement caractérisé par une diminution des fréquences en spectroscopie infrarouge. Yariv et Cross (2002) ont en effet observé dans l'association III une bande d'élongation de  $\text{NH}_2$  à une fréquence inférieure à  $3300\text{ cm}^{-1}$  et une bande CN en dessous  $1250\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes ne sont pas mises en évidence dans nos spectres, même si la bande en dessous de  $1250\text{ cm}^{-1}$  est masquée par la présence des bandes liées aux (Si,Al)-O tétraédriques. Notre argile est initialement hydratée dans les conditions ambiantes, et cette fixation semble donc difficile à envisager sans chauffage complémentaire. Cependant la très faible hydratation de l'argile ammoniée et des interactions de l'argile avec l'aniline pure en large excès (milieu très peu

hydraté) peuvent permettre cette association dans une faible proportion. Cloos *et al.* (1979) ont d'ailleurs montré que la formation de l'association III était facilitée quand l'adsorption avait lieu à partir d'une solution d'aniline pure par rapport à une solution d'aniline dans un solvant.



Suite à l'échange d'une proportion d'ions ammonium par les ions aniliniums, l'association suivante doit également être envisagée. C'est la conformation du complexe anilinium-aniline en l'absence de molécules d'eau (Heller et Yariv, 1970).



Une fixation de l'aniline sur les surfaces et les faces latérales par l'intermédiaire de liaisons avec les oxygènes des siloxanes et les OH des aluminols et silanols ne peut pas être totalement exclue mais ne semble pas prioritaire.

#### VI.5.1.4. Une intercalation forte

Les diffractogrammes des rayons X des argiles après les interactions avec l'aniline sont présentés figure VI.11. D'une manière générale, la distance basale augmente avec l'augmentation de la quantité d'aniline sorbée. Avec la concentration 0,01 mol/L, la distance basale reste identique à celle de l'argile ammoniée de départ (1,19 nm). A cette concentration la quantité d'aniline sorbée reste faible (tableau VI.1). Aucune modification marquée de la réflexion *001* (1,19 nm) n'est observée sur le diffractogramme et les molécules d'aniline s'arrangent donc parallèlement aux feuillets comme dans le cas du phénol (Greene-Kelly, 1955). L'argile qui a réagi avec l'aniline en concentration 0,1 mol/L présente une réflexion *001* plus large, qui s'est déplacée vers les petits angles. L'augmentation de la distance basale (1,33 nm) est donc accompagnée d'un désordre et d'une interstratification dans l'empilement des feuillets. L'orientation de nombreux composés aromatiques dans l'interfeuille est dépendant de la concentration (Theng, 1974). On peut penser qu'à la concentration de 0,1 mol/L, la quantité d'aniline adsorbée dans

l'espace interfoliaire augmentant, les molécules ne s'orientent plus toutes parallèlement aux feuillets. Certaines d'entre elles prennent des positions intermédiaires entre une orientation parallèle et perpendiculaire au feuillet. Avec l'aniline pure, la quantité sorbée sur l'argile est très grande et la distance basale est de 1,50 nm. L'intensité importante de la réflexion *001*, la forte diminution de sa largeur à mi-hauteur et la présence marquée des réflexions *003* (0,501 nm) et *005* (0,301 nm) sont indicatives d'une meilleure organisation de l'argile, où toutes les molécules d'aniline sont à intercaler quasi perpendiculaire aux feuillets (Greene-Kelly, 1955 ; Farmer et Mortland, 1966).

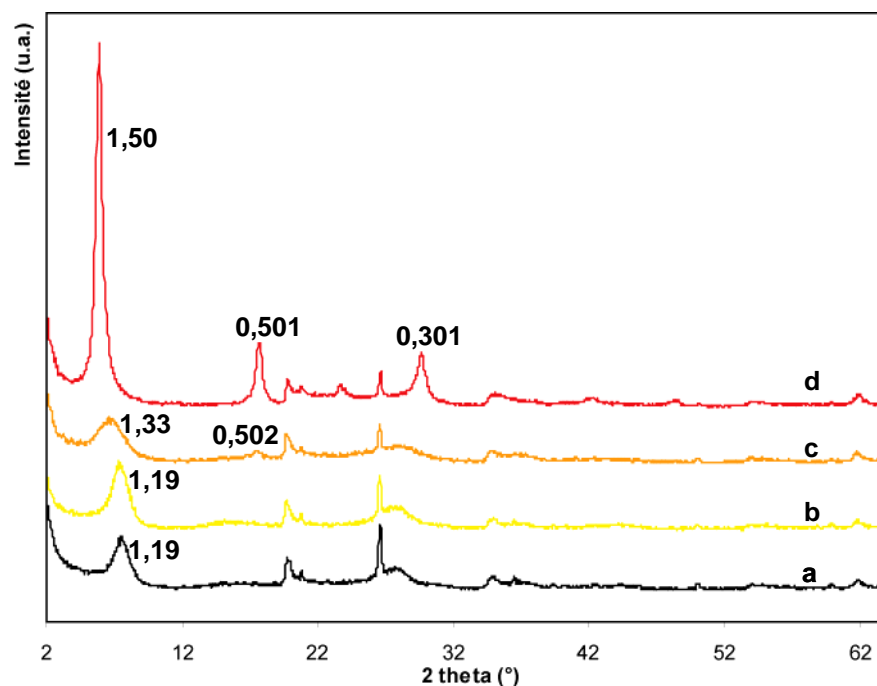


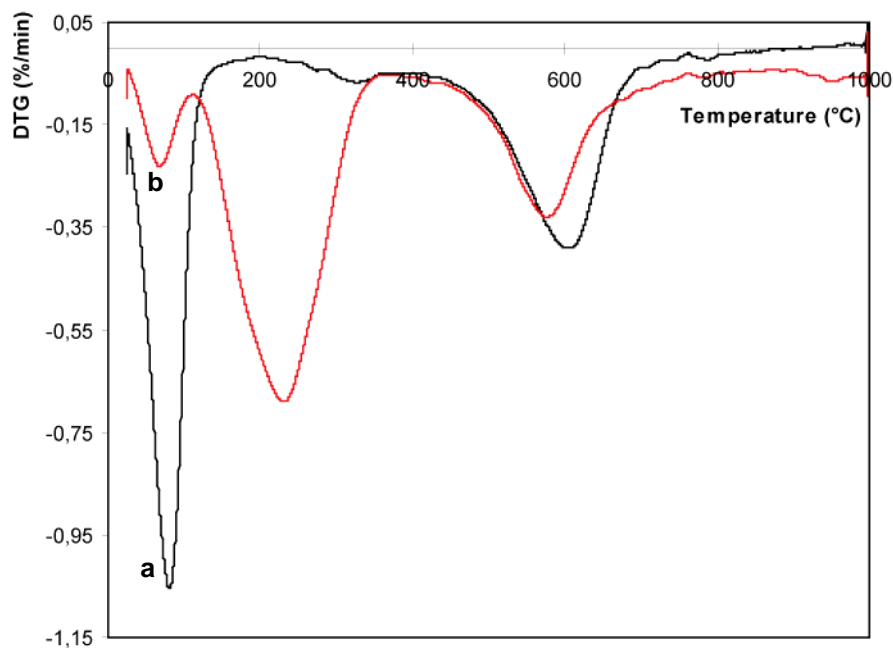
Figure VI.11 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence), l'aniline en concentration 0,01 mol/L (b), 0,1 mol/L (c) et pure (11 mol/L) (d). Le spectre (e) est celui de l'argile SWy-2 totalement échangée avec les ions aniliniums.

#### VI.5.1.5. Un échantillon faiblement hydraté

La figure VI.12 représente les courbes d'analyse thermique gravimétrique de l'échantillon initial et de l'échantillon après interaction avec l'aniline pure. Dans l'échantillon modifié, la très faible intensité du pic de déshydratation à 68°C montre une quantité d'eau très faible dans l'échantillon par rapport à l'échantillon de départ. Ces résultats confirment la très faible hydratation observée en spectroscopie infrarouge. L'intercalation d'aniline réduit donc fortement l'hydratation de l'argile ammoniée. La large bande pointée à 230°C est caractéristique de la décomposition des complexes formés avec



l'aniline. Il est important de noter que ce domaine de température comprend également la décomposition des cations interfoliaires (ions ammonium résiduels et ions anilinium échangés). Le pic de deshydroxylation pointe à des températures plus faible (575°C) après interaction et montre ainsi que l'intercalation de l'aniline influence l'orientation des dipôles OH de la couche octaédrique.



**Figure VI.12 : Analyses thermo-gravimétriques de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) (a) et de cette argile après 7 jours d'interaction avec l'aniline pure (b).**

Sur l'échantillon d'argile après interaction avec l'aniline en concentration pure, des clichés en microscopie électronique à balayage ont été réalisés (figure VI.13 (b)). En comparaison des clichés obtenus sur l'échantillon de départ (figure VI.13 (a)), on constate que le matériau a perdu en cohésion. Il garde un aspect lamellaire, mais est désormais formé d'agrégats indépendants les uns des autres. Ceux-ci sont également plus morcelés et laissent deviner une porosité interagrégat plus élevée.

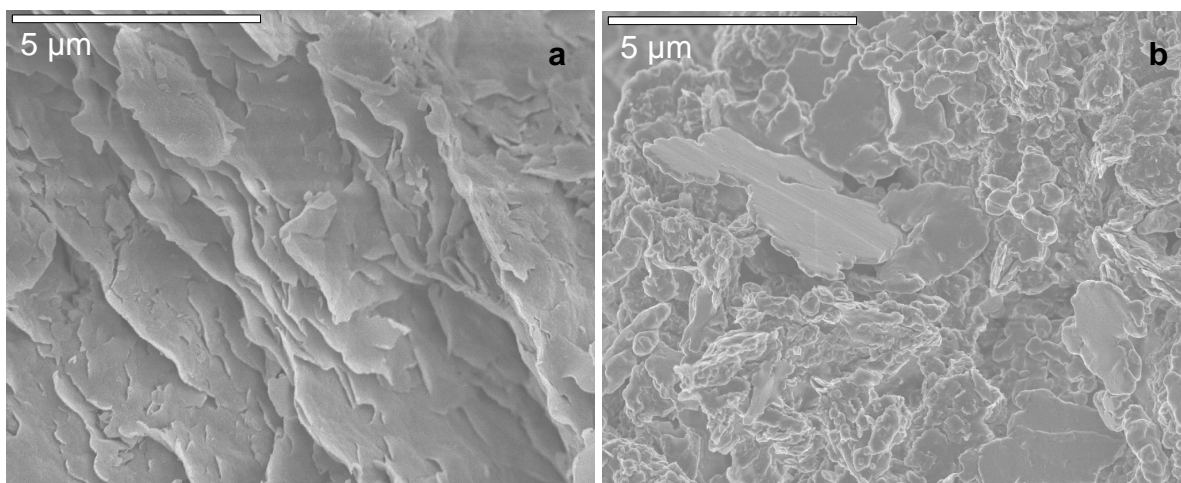


Figure VI.13 : Images MEB de particules d'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) avant (a) et après (b) interaction avec l'aniline pure.

## VI.5.2. Le formamide

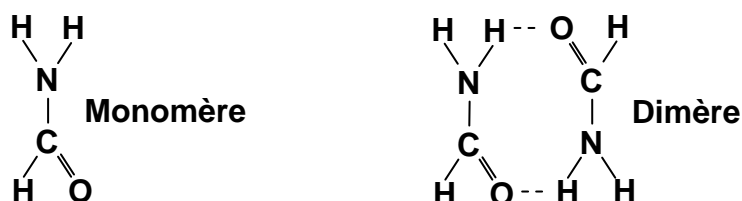
### VI.5.2.1. Une suspension de type gel

Le comportement du formamide en solution avec l'argile ammoniée diffère totalement des autres interactions. L'argile ammoniée et le formamide en concentration 1 mol/L ou pure forment une suspension de type gel après le séchage à 40°C. Ce phénomène est moins marqué avec la plus faible concentration (0,01 mol/L). Dans le tableau VI.1 d'analyses quantitatives, les concentrations en carbone et azote de ces suspensions de type gel sont représentées en italique. Un chauffage supplémentaire à 110°C a été réalisé sur l'échantillon qui a interagi avec le formamide pur. La suspension de type gel disparaît. Les concentrations de carbone et d'azote présentes dans l'argile après ce chauffage sont représentées en caractère normal. Les quantités de carbone et d'azote mesurées montre qu'une quantité de formamide reste sorbée sur l'argile.

### VI.5.2.2. Une forte adsorption

Confirmant les résultats du LECO, l'analyse infrarouge de l'échantillon qui a interagi avec le formamide 0,01 mol/L ne laisse apparaître aucune bande suffisamment significative (figure VI.14 (b)). Le spectre infrarouge (figure VI.14 (d)) de l'argile ammoniée qui a interagi avec le formamide pur puis chauffé à 110°C met clairement en évidence la fixation du formamide. Une bande de très faible intensité est observée à 3461 cm<sup>-1</sup>, liée aux élongations asymétriques des NH<sub>2</sub>. La principale bande d'élongation des NH<sub>4</sub><sup>+</sup> est observée à 3270 cm<sup>-1</sup> et une contribution des élongations symétriques des NH<sub>2</sub> est à envisager dans ce

domaine spectral (Ganeshsrinivas *et al.*, 1997 ; McNaughton *et al.*, 1999). Deux bandes intenses sont mises en évidence à 1725 et 1690  $\text{cm}^{-1}$  et sont attribuables aux élongations de la liaison C=O. Evans (1954) a étudié la molécule de formamide et a attribué une bande à 1713  $\text{cm}^{-1}$  au monomère et une bande à 1681  $\text{cm}^{-1}$  au dimère qui peut se former en solution. Une coexistence de ces deux formes pourrait donc intervenir dans l'adsorption du formamide.



Une bande de plus faible intensité à 1595  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de la vibration de déformation dans le plan de  $\text{NH}_2$ . La bande de déformation des cations  $\text{NH}_4^+$  de l'espace interfoliaire reste inchangée à 1428  $\text{cm}^{-1}$ , et un épaulement est observé à 1393  $\text{cm}^{-1}$  dû à la liaison de déformation de N-C-H.

Afin d'étudier la sorption du formamide sur l'argile ammoniée, sans obtenir une suspension de type gel, un ratio solide/solution plus élevé que celui utilisé précédemment a été choisi (rapport solide/solution=1/100). Le spectre infrarouge de l'échantillon d'argile ayant interagi avec le formamide (rapport solide/solution=5/1) est présenté figure VI.14 (d). La fixation du formamide est encore mieux mise en évidence par la présence de bandes caractéristiques très intenses. Le spectre infrarouge peut se rapprocher de celui du formamide gazeux adsorbé sur une montmorillonite sodique décrit par Nguyen (1986). Une bande d'élongation de  $\text{NH}_2$  est pointée à 3473  $\text{cm}^{-1}$ . Elle correspond aux élongations N-H (non liées aux molécules d'eau) du formamide. Dans la région 3100-3400  $\text{cm}^{-1}$ , la contribution de plusieurs bandes est mise en évidence dans le vaste massif observé : 3375, 3320, 3245 et 3179  $\text{cm}^{-1}$ . Elles correspondent aux élongations N-H (liées aux molécules d'eau) du formamide, ainsi qu'à la contribution des élongations N-H de l'ammonium interfoliaire. A 2892  $\text{cm}^{-1}$ , on observe la bande d'élongation de CH. La bande d'élongation de C=O à 1682  $\text{cm}^{-1}$  est indicative de la présence importante de formamide sous forme de dimères, même si la largeur et l'intensité de la bande n'exclut pas la présence de quelques monomères. La bande de déformation de  $\text{NH}_2$  à 1610  $\text{cm}^{-1}$  dans le formamide liquide est pointée à 1598  $\text{cm}^{-1}$  après adsorption. D'après Nguyen (1986), ce déplacement nous laisse penser que le formamide est adsorbé par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène aux molécules d'eau interfoliaire. La bande à 1393  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de la bande de

déformation dans le plan des CH. Celle à  $1311\text{ cm}^{-1}$  souvent attribuée aux bandes d'élongation de CN (Olejnik *et al.*, 1971 ; Nguyen, 1986) semble plutôt liée une combinaison des bandes d'élongation de CN, et de celles de déformation de CO et de  $\text{NH}_2$  (Ganeshsrinivas *et al.*, 1997).

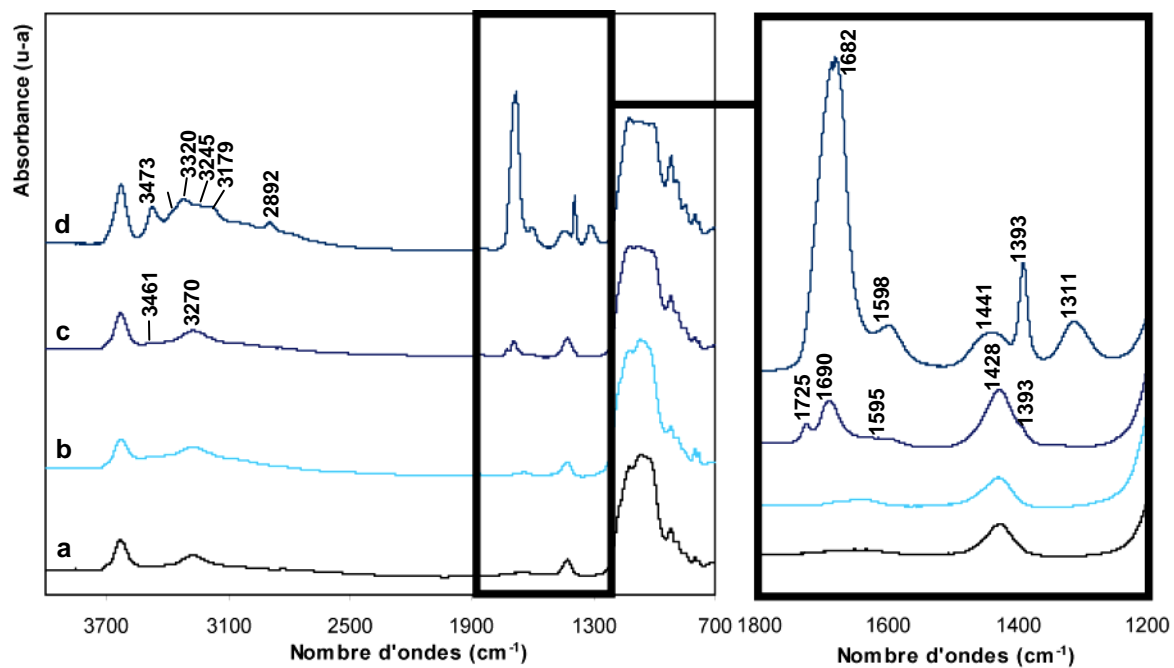


Figure VI.14 : Spectres infrarouge de l'argile SWy-2( $\text{NH}_4$ ) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence), le formamide en concentration 0,01 mol/L (b) et pure après chauffage à  $110^\circ\text{C}$  (c). Le spectre (d) est celui de l'argile SWy-2 ayant interagi avec le formamide pur en ratio 5/1 (solide/solution).

### VI.5.2.3. Evolution de la distance basale

La figure VI.15 présente les diffractogrammes de rayons X de chacun des échantillons. Le diffractogramme de la suspension de type gel obtenu (après interaction avec le formamide pur) est représenté sur la figure VI.15 (d). Un signal caractéristique d'une suspension de type gel est observé. Uniquement la tête de bande  $02,11$  met en évidence la structure de l'argile à  $0,45\text{ nm}$ . L'échantillon qui a interagi avec le formamide pur présente après chauffage une distance basale plus importante ( $1,23\text{ nm}$ , figure VI.15 (e)) que l'échantillon de départ ( $1,19\text{ nm}$ , figure VI.15 (a)). L'affinement de la réflexion  $001$  (largeur à mi-hauteur réduite) et l'apparition des raies  $002$  ( $0,61\text{ nm}$ ) et  $004$  ( $0,31\text{ nm}$ ) sont caractéristiques d'une meilleure organisation dans l'empilement des feuillets et de l'intercalation du formamide. La fixation de cette molécule dans l'espace interfoliaire a déjà été étudiée par (Nguyen, 1986). Cet auteur a étudié un complexe formé entre une montmorillonite Na et le formamide en phase gazeuse. La valeur  $d_{001}$  qu'il obtient pour ce

complexe était de 1,25 nm. En supposant que la molécule de formamide soit plane, il propose une orientation de la molécule inclinée de  $33^\circ$  avec la surface de l'argile. Dans notre étude, nous pouvons supposer une orientation très proche de celle-ci en se basant uniquement sur l'épaisseur du feuillet. Mais la quantité de molécules intercalées et la nature du cation interfoliaire peuvent faire varier l'angle d'inclinaison, conférant à la molécule de formamide une position plus ou moins parallèle aux feuillets qu'il nous est difficile de définir précisément.

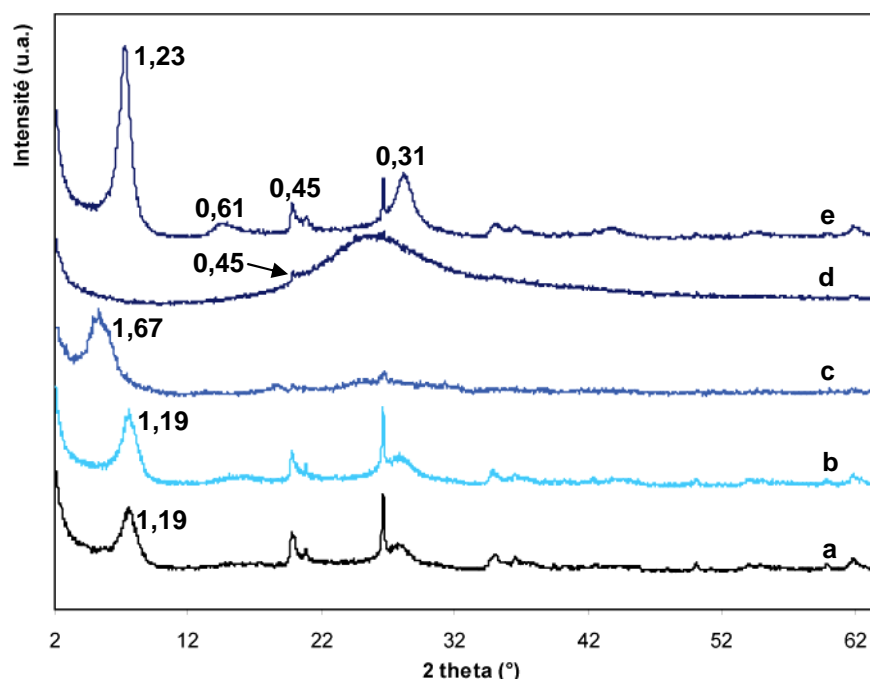


Figure VI.15 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence), le formamide en concentrations 0,01 mol/L (b), 1 mol/L (c) et pure (d) (tous chauffés à 40°C). La courbe (e) représente l'échantillon (d) suite à un chauffage supplémentaire à 110°C.

#### VI.5.2.4. Mise en évidence du gonflement osmotique

La majorité des expériences ont été réalisées avec le rapport solide/solution fixé à 1/100. Il nous a paru intéressant de réaliser des expériences avec des rapports solide/solution plus élevés (figure VI.16). L'objectif premier étant d'observer l'évolution de la réflexion 001 avec l'augmentation de la quantité de formamide. Différents ratios solide/solution beaucoup plus élevés que celui utilisé ont été choisis. L'analyse infrarouge de l'échantillon en ratio 5/1 a précédemment été présentée.

Après 7 jours d'interaction, les argiles ont été analysées en diffraction des rayons X (figure VI.16). Les échantillons obtenus se rapprochent de suspensions de type gel avec l'augmentation de la quantité de formamide. Ces résultats mettent clairement en évidence

l'augmentation de la distance basale avec l'augmentation de la quantité de formamide. La figure VI.16 montre que la réflexion  $001$  se déplace vers les petits angles avec l'augmentation de la quantité de formamide (de 1,19 nm dans l'eau à 2,42 nm pour le ratio 1/1).

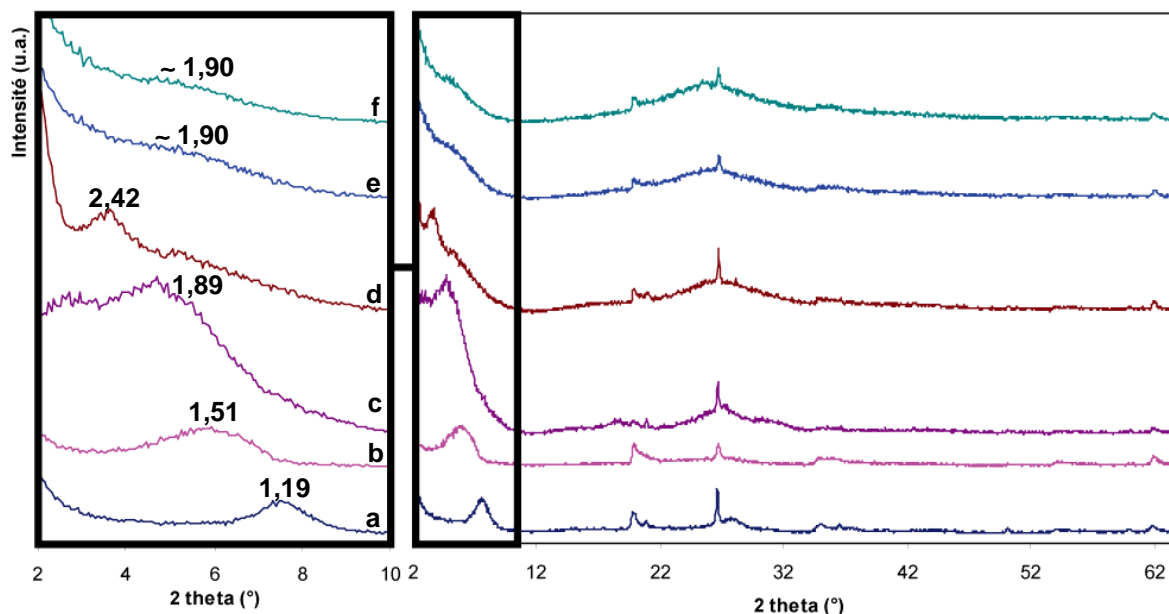


Figure VI.16 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence), le formamide pur en différents ratios solide/solution : 5/1 (b), 2/1 (c), 1/1 (d), 1/2 (e) et 1/5 (f).

Cette propriété d'intercalation du formamide connue dans les argiles est utilisé pour différencier l'halloysite de la kaolinite (Olejnik *et al.*, 1971 ; Churchman *et al.*, 1984 ; Frost *et al.*, 1999 ; Joussein *et al.*, 2007). Beaucoup moins étudiées, certains auteurs se sont tout de même intéressés aux propriétés de gonflement des montmorillonites en présence de formamide, sous forme liquide ou vapeur. Olejnik *et al.* (1974) ont montré qu'en présence de formamide, l'expansion de l'espace interfoliaire dépendait principalement de la taille et de la charge du cation échangeable. Dans notre étude, quand le formamide pur est introduit dans des rapports solide/solution inférieurs à 1, le gonflement de la montmorillonite est tel qu'aucune réflexion  $001$  ne peut être mise en évidence avec le diffractomètre (figure VI.16). Cette augmentation illimitée de l'espace basal montre le gonflement osmotique de l'argile ammoniée, comme déjà observé (Olejnik *et al.*, 1974 ; Onikata *et al.*, 1999a). Cependant, nos diffractogrammes permettent de mettre en évidence une raie large autour de 1,90 nm qui montre qu'une part de l'argile ne subit pas ce gonflement osmotique. Onikata *et al.* (1999a, 1999b) ont proposé un mécanisme pour expliquer le gonflement osmotique de la montmorillonite dans certaines solutions d'électrolytes. Lorsque la distance basale

augmente, les interactions entre les feuillets de silicates et les cations interfoliaires deviennent plus faibles. Une force répulsive (osmotique) entre la double couche électrique à la surface des feuillets silicatés devient alors capable de contrebalancer les forces attractives de Van der Waals et électrostatiques qui lient les feuillets et les cations interfoliaires. La force de l'interaction va notamment dépendre du moment dipolaire du solvant et du pouvoir polarisant du cation. Comme nous avons déjà vu auparavant, le pouvoir polarisant de l'ammonium est très faible. La capacité pour le formamide, molécule très polaire, de contrebalancer les forces attractives sera donc facilitée. Le gonflement osmotique est donc favorisé avec le cation ammonium. En présence de formamide, le comportement de la montmorillonite ammoniée se rapproche de celui des montmorillonites saturées avec des cations monovalents ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) qui présentent également un gonflement illimité contrairement aux montmorillonites saturées avec des cations bivalents aux plus forts pouvoirs polarisants ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) (Olejnik *et al.*, 1974). Il est intéressant de noter que malgré de faibles propriétés d'hydratation et un gonflement très limité avec l'eau (chapitre 3), de grandes capacités d'expansion sont mises en évidence avec le formamide.

#### VI.5.2.5. Les modes de fixation du formamide

Différents auteurs ont proposé une sorption des solvants protiques (qui ont la capacité d'accepter ou de céder un proton) sur les surfaces basales des argiles grâce à une liaison hydrogène entre la molécule et les oxygènes de surface des groupes siloxanes des phyllosilicates (Greenland, 1963 ; Ledoux et White, 1966 ; Adams et Jefferson, 1976 ; Adams *et al.*, 1976). Cependant, les oxygènes basaux de surface des argiles sont de très faibles donneurs d'électrons (Farmer, 1971 ; Mortland, 1986 ; Deng *et al.*, 2006) et semblent donc difficilement capable de former des liaisons hydrogènes avec le formamide. Un autre mode de fixation possible des amides par les montmorillonites est la forme protonée de la molécule (Tahoun et Mortland, 1966a,b). La protonation dépend essentiellement de la force acide de la solution et intervient pour le formamide pour des  $\text{pH} < 0,8$  (Berger *et al.*, 1959), de la force acide du cation échangeable et de la polarisation de l'eau adsorbée par le cation. Dans nos conditions, la protonation du formamide semble donc très difficile, ou ultra minoritaire.

Compte tenu des données ci-dessus, deux modes de fixation principaux du formamide sur la montmorillonite sont donc à envisager :

- une interaction de la molécule de formamide sur le cation interfoliaire par l'intermédiaire des molécules d'eau.
- une interaction ion-dipôle, c'est-à-dire une fixation directe de la molécule de formamide sur le cation interfoliaire.

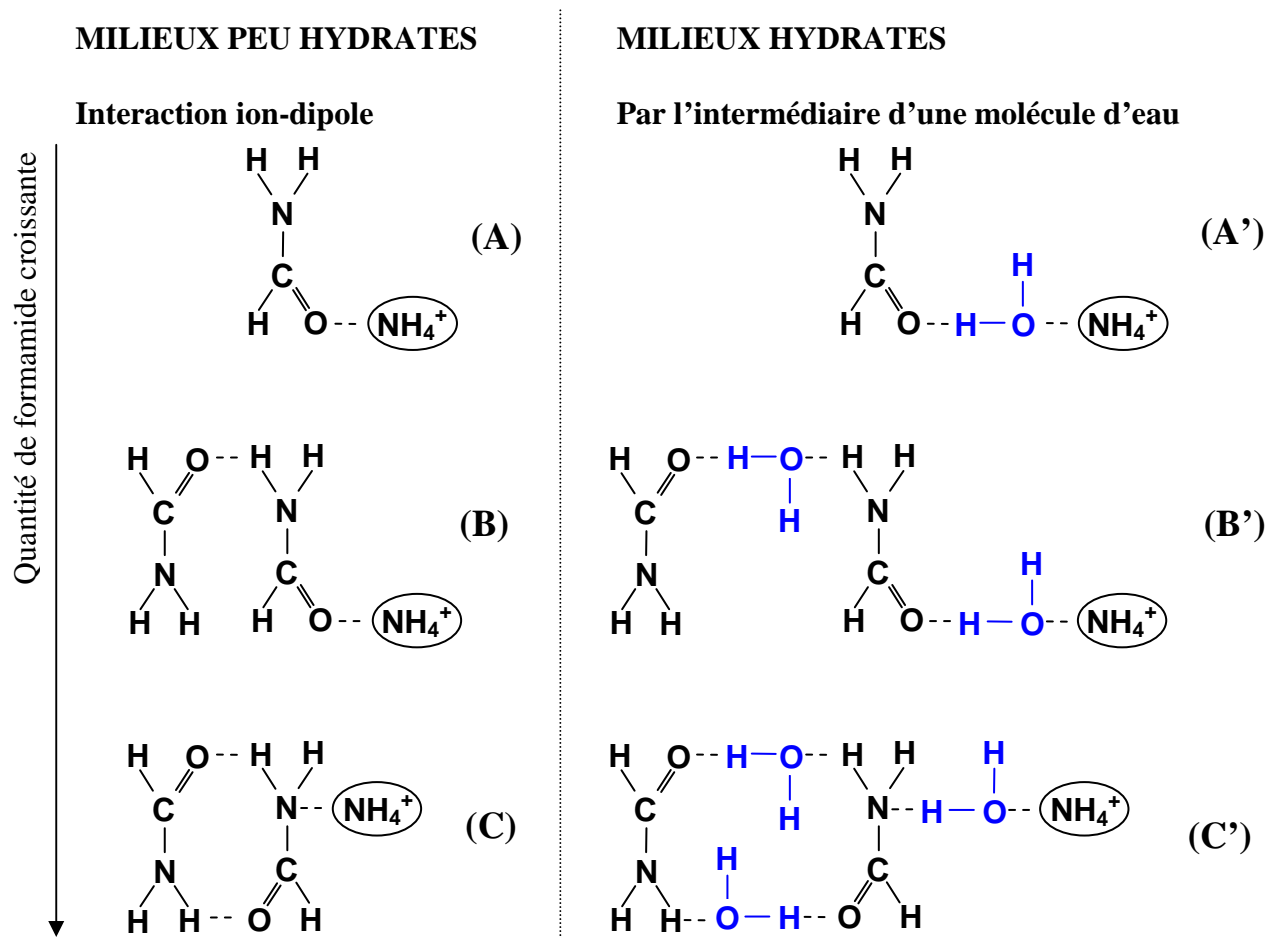
Les interactions entre des amides et des montmorillonites par l'intermédiaire de molécules d'eau ont déjà été mises en évidence. Mortland (1966) a montré que la molécule d'urée ( $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$ ) est fixée sur les cations échangeables de différentes montmorillonites par l'intermédiaire d'une molécule d'eau. Deng *et al.* (2006) ont expliqué que lorsque les cations échangeables d'une smectite étaient hydratés le polymère polyacrylamide formait des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau de la couche d'hydratation du cation échangeable. En spectroscopie infrarouge, les deux bandes de faible intensité observées à 3245 et 3179  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques d'un groupe  $\text{NH}_2$  dans lequel seulement un proton forme une liaison hydrogène avec l'oxygène de l'eau :  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HNH}$  (Nguyen, 1986). La liaison d'élongation  $\text{C=O}$  référencée à 1756  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de la phase vapeur du formamide est largement déplacée vers des valeurs de fréquences plus faibles dans nos spectres. A partir de ces mêmes observations, Nguyen (1986) a suggéré le mode de fixation suivant : le groupe  $\text{C=O}$  est lié par une liaison hydrogène en acceptant un proton des molécules d'eau interfoliaire, alors que le groupe  $\text{NH}_2$  se comporte comme un donneur de proton pour former une liaison hydrogène avec l'eau interfoliaire de la manière suivante :



L'interaction ion-dipôle est également à envisager. Onikata *et al.* (1999a, b) ont montré que la capacité d'un solvant à remplacer l'eau dans la sphère d'hydratation du cation est principalement liée à la capacité de la molécule de donner des électrons. La molécule d'eau a un nombre donneur de 18,0, et la molécule de formamide de 24,0. Le formamide peut donc prendre la place des molécules d'eau et former la première couche de coordination autour du cation. Le groupe amide ( $\text{CONH}_2$ ) est dipolaire. Les interactions ion-dipôle vont principalement avoir lieu entre l'oxygène du carbonyle et le cation échangeable, de la manière suivante :  $\text{CO} \cdots \text{CATION}$ . Le groupe aminé ( $\text{NH}_2$ ) peut aussi contribuer à l'interaction ion-dipôle à travers des liaisons  $\text{H}_2\text{N} \cdots \text{CATION}$ .

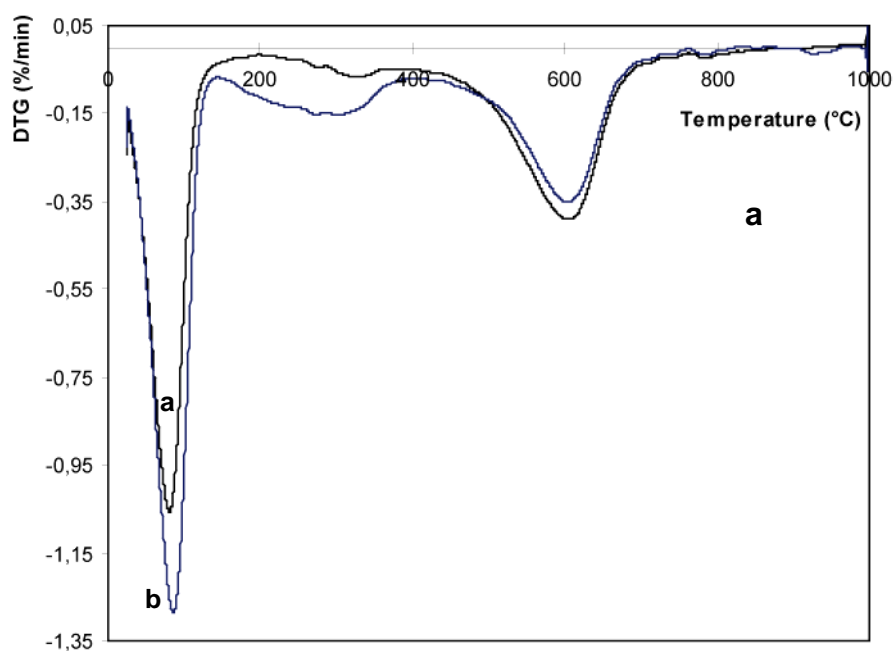


Différentes configurations semblent donc coexister. Au début de l'expérience, l'argile ammoniée est à l'hydratation ambiante, et ses cations interfoliaires sont donc hydratés. Après le chauffage complémentaire à 110°C qui a permis l'élimination de l'excès de formamide, l'échantillon se réhydrate dans les conditions de l'ambiante. La fixation du formamide à travers les molécules d'eau semble donc prépondérante. Cependant, quand le formamide pur est introduit en large excès, sa probabilité de remplacer les molécules d'eau autour du cation dans l'espace interfoliaire augmente fortement. L'ajout du formamide en excès favorise la formation des autres couches de coordination autour du cation et contribue ainsi au gonflement osmotique de l'argile ammoniée. A partir des conclusions obtenues, et de travaux précédents (Tahoun et Morland, 1966b ; Theng, 1974), nous pouvons décrire les modes de fixation de la formamide. Deux cas distincts sont envisagés : la sorption directement sur le cation (coordination directe ion-dipôle) et la sorption sur le cation par l'intermédiaire d'une molécule d'eau. Les différents modes de fixation présentés ci-bas correspondent à une quantité de formamide croissante. Le monomère (caractérisée par la bande à  $1725\text{ cm}^{-1}$  en spectroscopie infrarouge) devrait plutôt s'intercaler quand la quantité de formamide est plus faible, alors que l'intercalation du dimère (bandes à  $1690$  et  $1682\text{ cm}^{-1}$  en spectroscopie infrarouge) serait favorisée lorsque le formamide est en excès. Lorsque la concentration de formamide en solution augmente, le nombre de couches de formamide autour du cation augmente donc également.



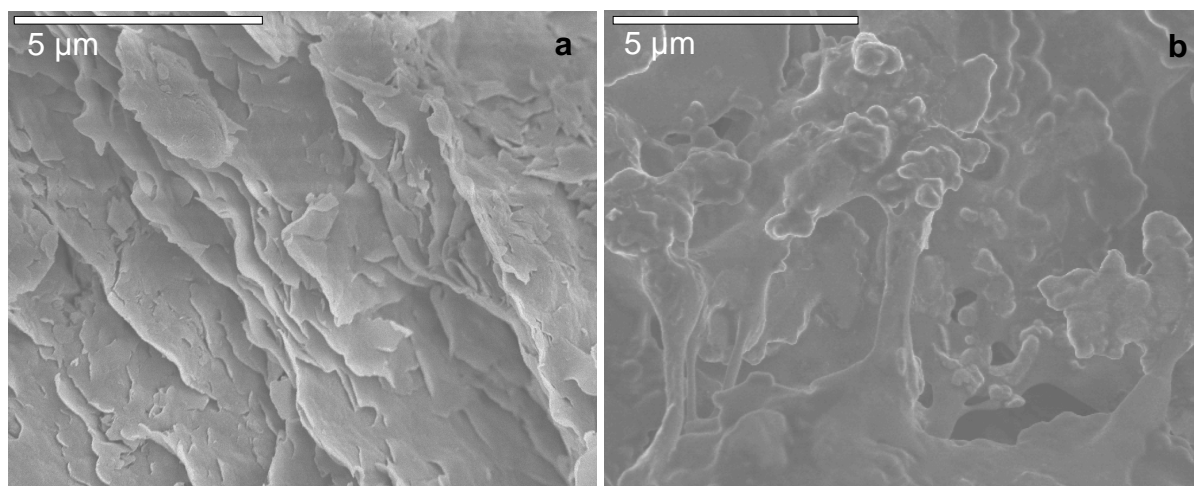
#### VI.5.2.6. Aspects thermique et macroscopique

Les courbes d'analyse thermique gravimétrique de l'échantillon de départ et de l'échantillon après interaction avec le formamide pur séché à 110°C sont représentées sur la figure VI.17. L'intensité du pic de déshydratation à 85°C montre que l'échantillon modifié semble contenir plus d'eau. La différence est cependant très faible, et ces résultats doivent être exploités avec précaution. La large bande autour de 275°C est significative de la décomposition du complexe formé entre le formamide et des cations ammonium de l'espace interfoliaire. Un léger élargissement aux faibles températures du pic à environ 600°C montre que la deshydroxylation semble faiblement favorisée suite à l'interaction. D'une manière générale, le pic de deshydroxylation est cependant très peu modifié par l'interaction, montrant que la sorption de la formamide n'influence que faiblement l'orientation des hydroxyles de la couche octaédrique.



**Figure VI.17 :** Analyses thermo-gravimétriques de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) (a) et de cette argile après 7 jours d'interaction avec le formamide pur (échantillon chauffé à 110°C) (b).

Sur l'échantillon d'argile après interaction avec le formamide pur séché 110°C, des clichés en microscopie électronique à balayage ont été réalisés (figure VI.18). En comparant avec les clichés obtenus sur l'échantillon de départ, on observe par endroit une structure typique issue d'une morphologie de type gel avec des structures de cohésion entre les différents agrégats. De plus, la perte de l'aspect lamellaire montre une certaine désorganisation du matériau.



**Figure VI.18 :** Images MEB de particules d'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) avant (a) et après (b) interaction avec le formamide pur et chauffage à 110°C.

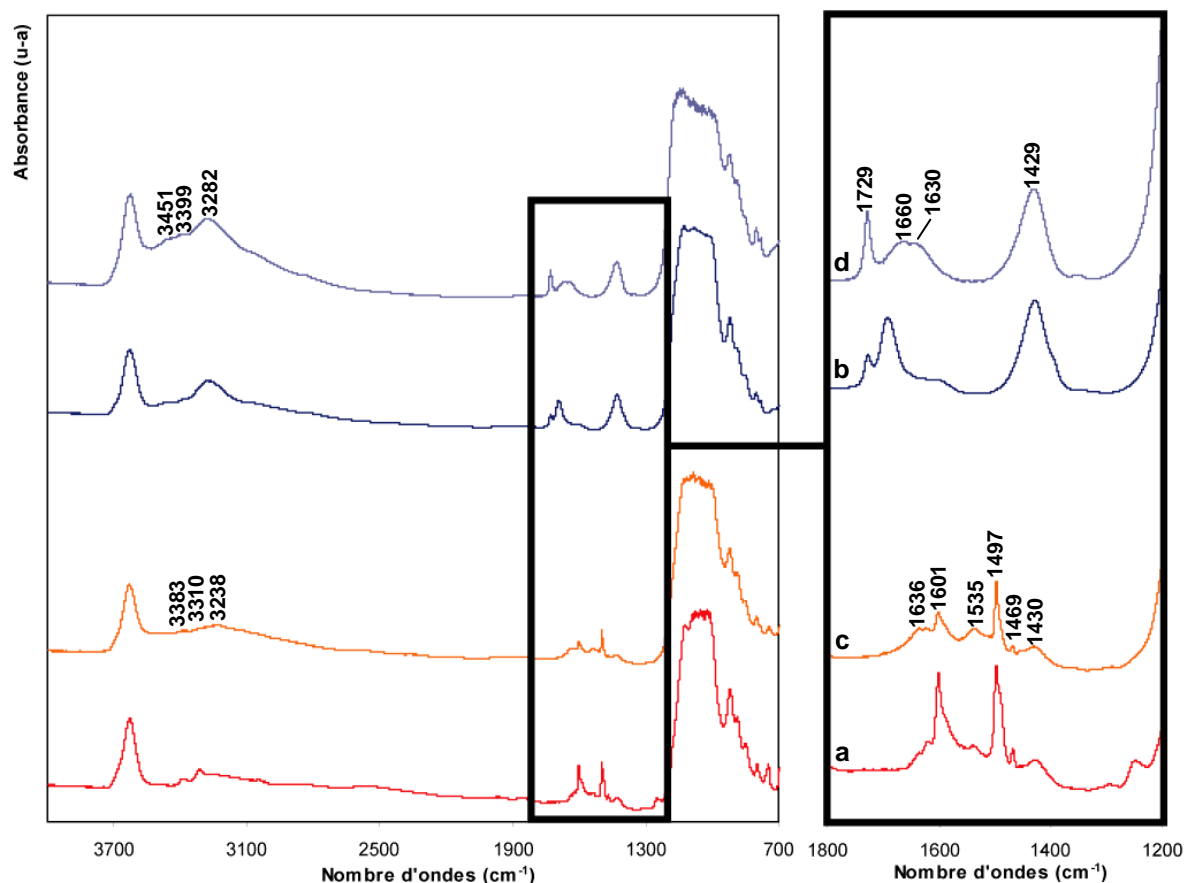
### VI.5.3. L'effet du rinçage sur la sorption de l'aniline et du formamide

Afin de mieux connaître la réversibilité de cette sorption, notamment lors du lessivage dans le site de stockage, 3 rinçages successifs à l'eau milli-Q ont été réalisés sur les échantillons d'argile qui ont subi des interactions avec l'aniline pure et le formamide pur (après séchage supplémentaire à 110°C pour ce dernier échantillon).

#### VI.5.3.1. Influence du rinçage sur la fixation des molécules et les modes d'accrochage

Tout d'abord pour l'aniline, le spectre infrarouge après rinçage (figure VI.19 (c)) montre une diminution générale de l'intensité des bandes liées à la fixation de l'aniline, correspondant à une diminution de la quantité sorbée. Malgré tout, de l'aniline reste fixée. Les seules bandes qui ne semblent pas diminuer sont celles attribuées aux cations interfoliaires, à l'ammonium ( $\nu_{\text{NH}}=3238 \text{ cm}^{-1}$  et  $\delta_{\text{NH}}=1430 \text{ cm}^{-1}$ ) et à l'anilinium ( $\delta_{\text{NH}_3^+}=1535 \text{ cm}^{-1}$ ).

Pour le formamide (figure VI.19 (d)), l'analyse infrarouge permet de montrer que le rinçage a peu d'effet sur la désorption globale des molécules. Après rinçage, le spectre infrarouge de l'argile ayant interagi avec le formamide pur (puis séché à 110°C) montre une augmentation de l'intensité de la bande de déformation dans le plan de l'eau H-O-H située autour de  $1630 \text{ cm}^{-1}$ . Une augmentation globale de l'hydratation est ainsi mise en évidence. L'intensité de la bande à  $1725 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CO}}$  monomère), pointée à  $1729 \text{ cm}^{-1}$  après le rinçage, augmente, alors qu'au contraire l'intensité de la bande à  $1690 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CO}}$  dimère) diminue après le rinçage. Ces observations montrent que la quantité de formamide fixée sous forme de dimère diminue pendant le rinçage au profit d'une fixation du monomère.



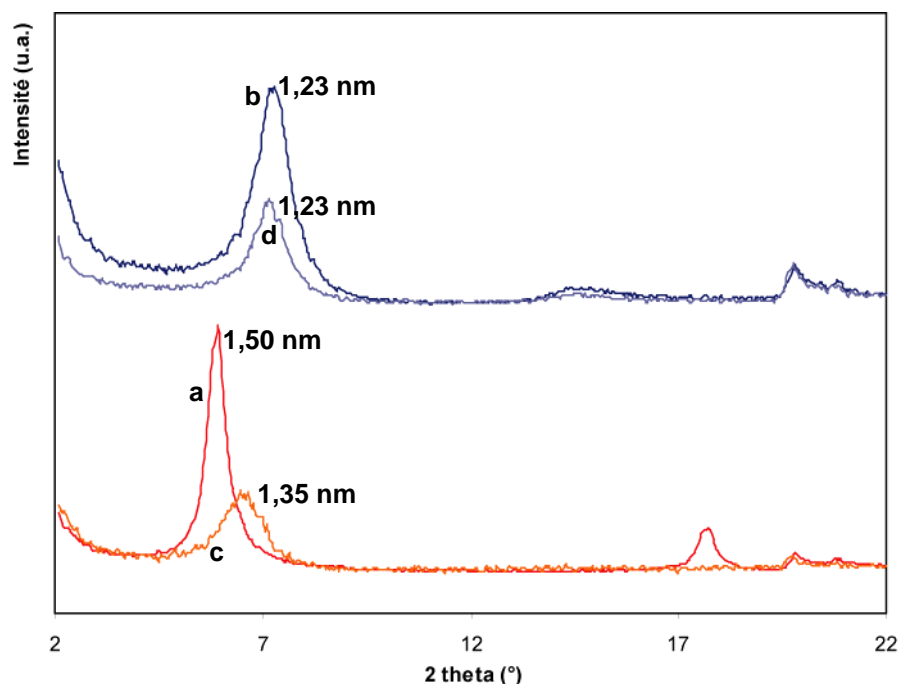
**Figure VI.19 :** Spectres infrarouge de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après 7 jours d'interaction avec l'aniline (a) et le formamide (b) en concentrations pures. Les courbes c et d correspondent respectivement aux argiles après rinçages complémentaires de ces deux échantillons.

### VI.5.3.2. Evolution de l'espace basal pendant le rinçage

Les résultats de diffraction des rayons X viennent confirmer ceux de la spectroscopie infrarouge (figure VI.20). Après rinçage, la distance basale de l'échantillon d'argile ayant interagi avec l'aniline diminue fortement (de 1,50 à 1,35 nm). L'élargissement de la largeur à mi-hauteur de la réflexion *001* et l'absence de réflexion *003* visible rapproche ce diffractogramme de l'échantillon SWy-2(NH<sub>4</sub>) de départ. Ces résultats sont significatifs d'une désorption de l'aniline.

Au contraire, après rinçage, la distance basale de l'échantillon d'argile ayant interagi avec le formamide reste identique (1,23 nm). Malgré une diminution de l'intensité, la largeur à mi-hauteur de la réflexion *001* reste sensiblement identique. La différence d'allure pour l'intensité diffusée dans la région angulaire située avant la réflexion *001* est liée à la désorption. L'allure du diagramme de diffraction dans le domaine angulaire situé avant la réflexion *001* est différente avant et après rinçage pour le formamide contrairement au cas de

l'aniline où on observe une superposition des diagrammes. Cette différence d'intensité diffusée est attribuable à une réorganisation structurale à une échelle supérieure à celle du feuillet (particule, porosité intraparticulaires...) à cause de l'élimination de molécules adsorbées.



**Figure VI.20 :** Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après 7 jours d'interaction avec l'aniline (a) et le formamide (b) en concentrations pures. Les courbes c et d correspondent respectivement aux argiles après rinçages complémentaires de ces deux échantillons.

#### VI.5.4. Conclusion partielle

Les molécules comportant un groupement aminé sont fortement intercalées dans l'argile ammoniée. L'aniline se comporte principalement comme une base faible, en favorisant la formation de liaisons hydrogènes avec l'eau d'hydratation du cation ammonium, voir directement avec le cation interfoliaire. Une quantité d'aniline se retrouve aussi fixée sous la forme d'ions anilinium échangés avec les ions ammonium. L'intercalation de l'aniline réduit l'hydratation de l'échantillon d'argile. La sorption de l'aniline est en partie réversible, et des rinçages successifs d'un échantillon pollué permettent la désorption progressive de l'aniline la moins fortement fixée. Certaines molécules d'aniline sont donc plus fortement sorbées sur l'argile ammoniée. Les pH des solutions après interaction avec l'aniline sont d'environ 7,3. Dans les sites de stockage, le pH est généralement plus faible et favorise donc la formation d'ions aniliniums dont le pKa est de 4,6. Essington (1994) a

montré que le maximum d'adsorption de l'aniline sur une bentonite calcique intervenait quand le pH de la solution est proche du pKa de la réaction de déprotonation de l'ion anilinium (pH 4,45-5,08). A des pH plus faibles, en favorisant les échanges cationiques, la quantité globale du couple aniline/ion anilinium sorbée sera ainsi plus importante.

Le formamide s'intercale très facilement dans l'argile ammoniée et forme une suspension de type gel. Cette molécule permet le gonflement osmotique de l'argile ammoniée et la distance basale peut atteindre des valeurs très grandes. Le formamide se fixe autour du cation interfoliaire, et plusieurs couches successives de molécules permettent ces grandes propriétés de gonflement. Après un traitement thermique pour éliminer la suspension de type gel, le formamide restant sorbé est fortement fixé sur le cation, soit directement soit indirectement par l'intermédiaire d'une molécule d'eau. Des rinçages successifs de cet échantillon ont montré une diminution de la quantité de formamide adsorbée sous forme de dimère au profit de la forme monomère.

## VI.6. A retenir

L'adsorption de molécules sur l'argile ammoniée est limitée. Pour la plupart des molécules étudiées (acétonitrile, MTBE, dichlorométhane, benzène, acétone, éthanol), les interactions avec l'argile ammoniée sont très faibles. Des phénomènes de physisorption à la surface des particules par des liaisons de Van der Waals peuvent être envisagées. Ces liaisons sont très faibles. Notre étude s'est intéressée à des molécules à courtes chaînes. Le nombre de points d'ancrage est donc très limité, et la désorption très facilitée. C'est pourquoi aucune sorption de ces molécules n'est observée sur l'argile ammoniée dans nos conditions. Ces résultats ont confirmé les travaux de Zhang *et al.* (1990a) qui ont montré que la migration d'un certain nombre d'espèces organiques neutres était facilité dans les systèmes eau/argile et eau/sol en raison de l'absence de liaisons fortes entre les molécules et la surface des particules.

Le phénol semble présenter en plus une faible adsorption sur le cation interfoliaire, à rapprocher du comportement de l'aniline.

Au contraire, l'aniline et le formamide sont fortement adsorbés sur l'argile ammoniée. Dans les deux cas, le mode de fixation principal mis en évidence est une sorption sur les cations, soit ion-dipôle directement sur l'ammonium, soit par la formation de liaisons

hydrogène par l'intermédiaire des molécules d'eau. Ces résultats montrent la forte affinité du cation ammonium pour les molécules comportants un groupement azoté. Dans le cas de l'aniline, une fixation de la forme protonée (anilinium) est également envisagée par échange cationique. L'échantillon d'argile traité avec l'aniline est fortement deshydraté.

Après interaction, une suspension de type gel est obtenue avec le formamide. En s'intercalant en plusieurs couches entre les feuillets, cette molécule permet le gonflement osmotique de l'argile. Lorsque les concentrations en formamide sont élevées, la molécule s'intercale sous forme de dimère, alors que c'est la forme monomère qui est privilégiée dans le cas de concentrations plus faibles.





## **CHAPITRE VII**

# **ETUDE DU COMPORTEMENT DES BARRIERES OUVRAGEES EN CONFIGURATION DE STOCKAGE PAR OEDOMETRIE**



## **Chapitre VII. ETUDE DU COMPORTEMENT DES BARRIERES OUVRAGEES EN CONFIGURATION DE STOCKAGE PAR OEDOMETRIE**

Les sites de stockage des déchets sont des milieux particuliers. En raison du poids des déchets principalement, la barrière argileuse en fond de site est soumise à de grandes pressions. L'objectif de ce travail était, dans ce contexte, de comprendre les phénomènes microscopiques et macroscopiques liés au comportement hydro-mécanique des matériaux argileux. Dans cette optique, des cellules oedométriques munies d'un système d'injection sous pression contrôlée ont été utilisées. En effet, cet équipement spécifique permet de simuler le fonctionnement hydro-mécanique des sites de stockage et notamment de nous renseigner sur les propriétés de perméabilité des argiles modifiées. Suite aux résultats précédents, nous avons envisagé de focaliser notre étude sur deux points. Tout d'abord, nous avons comparé l'infiltration à l'eau de la smectite du Wyoming totalement échangée avec les cations ammonium avec celle de la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$  de l'argile de départ. Afin d'étudier les conditions d'échange sous pression, cette dernière a également été infiltrée par une solution de chlorure d'ammonium en concentration 1 mol/L. La perméabilité d'argiles polluées et la désorption de ces polluants ont été appréhendées grâce à des infiltrations à l'eau sur des argiles ammoniées préalablement traitées avec l'acide oxalique ou l'aniline, respectivement.

## VII.1. La perméabilité, un paramètre important de la barrière argileuse

La perméabilité aux liquides est la propriété la plus importante d'une argile dans le contexte de son utilisation comme barrière d'étanchéité dans un site de stockage de surface (Jullien *et al.*, 2002). Les argiles gonflantes compactées doivent en effet prouver leur efficacité en terme de rétention de polluants, mais également respecter la réglementation en matière de perméabilité. La loi française impose actuellement de respecter une valeur maximale de perméabilité de  $10^{-9}$  m/s en fond de site. La perméabilité est donc un paramètre conservatif permettant l'évaluation de la sûreté d'un stockage de surface. Préalablement à l'enfouissement des déchets, le sol est compacté *in situ* par temps sec, afin d'optimiser la perméabilité. Selon Dixon *et al.* (1996) la perméabilité des bentonites varie entre  $10^{-11}$  et  $10^{-14}$  m/s pour des densités sèches comprises entre 0,5 et 22 g/cm<sup>3</sup>. Madchen et Nuesch (1995) donnent  $10^{-11}$  à  $10^{-12}$  m/s comme gamme de valeurs de la perméabilité pour une bentonite calcique de type Montigel, sous une contrainte normale de 0,2 MPa et une teneur en eau de 59%.

Dans le cas des centres de stockage de surface de déchets ou des bassins de lixiviats, les argiles sont au contact de solutions complexes comme nous l'avons précédemment évoqué. La composition chimique des solutions peut changer le comportement macroscopique de l'argile. Les substances chimiques présentes dans le lixiviat peuvent avoir certains effets sur la perméabilité. Différents auteurs ont montré qu'en contact avec des solutions chimiques, le matériau argileux subissait des effets significatifs sur sa conductivité hydraulique finale (Daniel *et al.*, 1993 ; Shackelford, 1994 ; Studds *et al.*, 1996 ; Comeaga, 1997 ; Lin, 1998 ; Krishna Mohan *et al.*, 1999 ; Alawaji, 1999 ; Shackelford *et al.*, 2000 ; Egloffstein, 2001 ; Jullien *et al.*, 2002 ). Les composés organiques et inorganiques affectent la perméabilité des argiles notamment par modification de leur texture.

## VII.2. Essais d'infiltration avec la cellule oedométrique

### VII.2.1. Détermination de la conductivité hydraulique à saturation $K_{sat}$

Pour simuler les conditions d'infiltration représentatives des conditions in situ de stockage des déchets et obtenir la perméabilité des différents matériaux argileux, les essais réalisés s'effectuent avec une cellule oedométrique (Jullien et Lecomte, 2000) (figure VII.1). L'infiltration est réalisée avec une pression d'injection constante. La mesure du volume d'eau entrant dans le matériau est effectuée jusqu'à l'obtention d'un gradient hydraulique constant. La perméabilité à saturation est obtenue à partir de la loi de Darcy (Pothier *et al.*, 2003).

$$K_{sat} = \frac{e}{h} \cdot \frac{Q}{S}$$

où :  $h$  est le potentiel d'eau (m) ;  $e$ , l'épaisseur de la galette d'argile (m) ;  $e/h$ , le gradient hydraulique ;  $Q$ , le flux volumique ( $m^3/s$ ) et  $S$ , l'aire de la section droite de la galette ( $m^2$ ).

### VII.2.2. Présentation de la cellule oedométrique à injecteur à pression contrôlée

La cellule oedométrique utilisée (figure VIII.1), d'un diamètre de 40 mm, a été usinée en matériau inoxydable. La cellule est équipée en partie basse d'un piston pour contrôler la contrainte mécanique axiale imposée à l'échantillon. Les déplacements du piston sont lus à l'aide d'un comparateur permettant de mesurer la déformation verticale de l'échantillon. Des disques poreux en bronze surmontés d'un anneau en téflon sont disposés en haut et en bas de la cellule pour permettre le passage du liquide et de l'air au travers de l'échantillon. Ces disques poreux sont de plus protégés par des filtres en papier pour éviter l'obstruction des pores par l'argile. La cellule est équipée d'un système appelé seringue permettant de mesurer le volume injecté par lecture directe sur un comparateur. La cellule oedométrique et la seringue sont reliées au réseau d'air comprimé et équipées de vannes d'entrée et de sortie de pression.

Ainsi, la pression d'injection de la solution est contrôlée séparément de la contrainte mécanique appliquée à l'échantillon d'argile ce qui donne une souplesse supplémentaire dans l'utilisation de cet appareil.

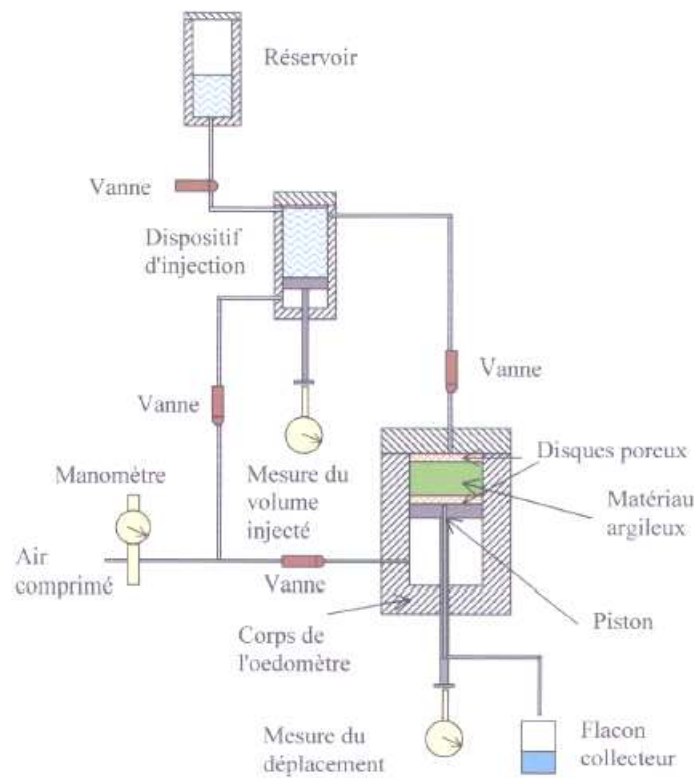
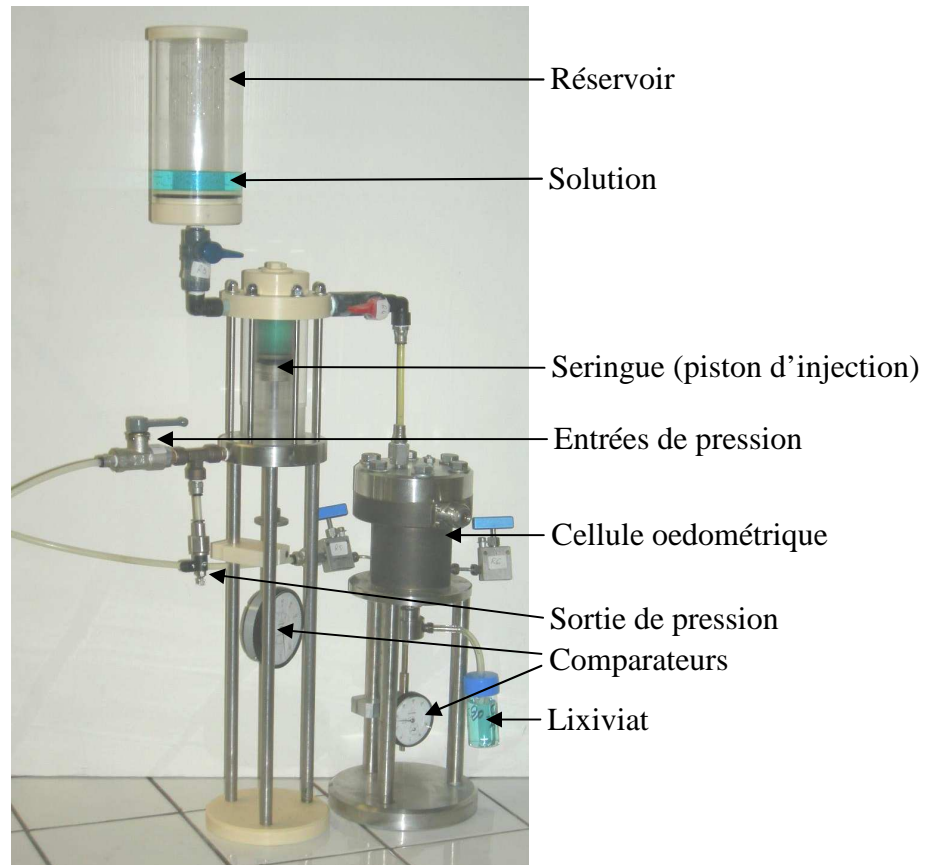


Figure VII.1 : Cellule d'imbibition à seringue : photo (a) et schéma modifié d'après Jullien *et al.* (2002).

### **VII.2.3. Présentation des conditions d'essai**

Les conditions d'essais ont été déterminées par Pothier (2001) et Pothier *et al.* (2003) afin de respecter au mieux les conditions de compactage in situ de la barrière argileuse. Dans le cas d'un centre de stockage des déchets ménagers, une pression de consolidation de 0,5 MPa a été retenue pour ces essais de laboratoire. Le compactage a été effectué par paliers de contrainte jusqu'à 0,5 MPa et suivi d'une décharge totale. Les essais sont réalisés avec une masse initiale d'environ 10 grammes de poudre précisément pesée et avec une teneur en eau initiale connue. L'injection de la solution a ensuite été réalisée à pression constante de manière à se placer dans les conditions de stockage conduisant à une infiltration une fois les déchets en place. L'infiltration a donc été imposée avec une pression d'injection constante en face supérieure de la galette d'argile de 0,3 MPa, tandis que la face inférieure est soumise à une contrainte mécanique de 0,3 MPa. La mesure du volume de solution entrant dans la galette d'argile a été effectuée régulièrement, de même que celle de la déformation axiale de l'argile au cours de la saturation en solution puis tout au long des essais par lecture des comparateurs. Le percolat (lixiviat) a été récupéré dans des tubes inertes chimiquement de façon à obtenir une quantité suffisante de celui-ci à chaque prélèvement. Puis, ces lixiviats sont analysés pour déterminer la concentration en cations. Pour compléter cette approche, à la fin des essais, les galettes saturées en eau ou en solution de chlorure d'ammonium ont été récupérées et analysées par analyse chimique et diffraction des rayons X.

## **VII.3. Influence de l'échange ammonium sur le comportement hydro-mécanique d'une argile**

L'objectif est d'étudier l'influence du cation ammonium en comparant l'infiltration à l'eau d'une montmorillonite standard composée majoritairement de cations sodium et calcium, avec cette même montmorillonite échangée avec les ions ammonium tels que supposé dans les sites de stockage. Ces argiles ont été largement décrites dans le chapitre 3.

### **VII.3.1. Etude de la conductivité hydraulique**

Les courbes de la figure VIII.2 représentent l'évolution des volumes d'eau injectés en fonction du temps pour des échantillons d'argile du Wyoming 2 (fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$ ) et de cette même argile échangée avec les cations ammonium.



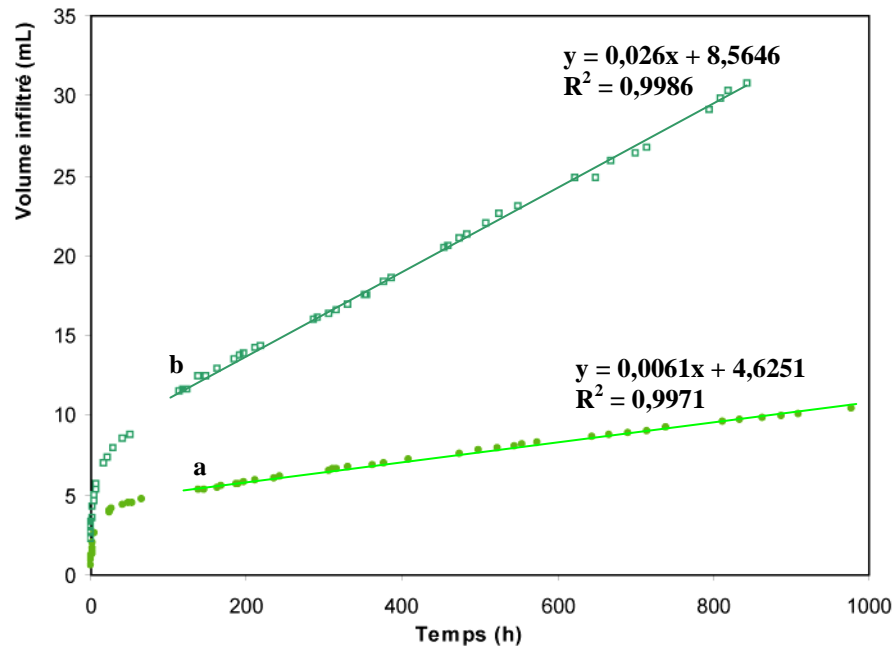


Figure VII.2 : Evolution du volume infiltré en fonction du temps pour la fraction inférieure à 2 µm de l'argile SWy-2 (a) et pour la même argile échangée avec l'ammonium (b)

Le débit d'infiltration est constant (variation linéaire du volume infiltré dans le temps) au delà d'une centaine d'heures, indiquant que les régimes permanents mécanique et hydraulique sont atteints. En régime permanent, le volume entrant est proportionnel au temps, et grâce à l'équation de Darcy, la conductivité hydraulique peut être calculée. Ainsi la perméabilité de la fraction inférieure à 2 µm de l'argile SWy-2 a une valeur de  $3,0 \cdot 10^{-13}$  m/s contre  $1,4 \cdot 10^{-12}$  m/s pour l'argile SWy-2 ammoniée. L'argile échangée est donc presque cinq fois plus perméable que l'argile standard.

### VII.3.2. Etude du gonflement

Avant le régime permanent, l'évolution de la déformation n'est pas constante (figure VIII.3). Avec la fraction inférieure à 2 µm le pourcentage de déformation augmente très rapidement dès les premières minutes pour atteindre environ 1% en une heure. La déformation axiale évolue plus lentement à partir de 200 heures d'infiltration. Au contraire, pour l'argile ammoniée, le gonflement microscopique des premières couches d'argile nécessite une quantité suffisante d'eau pour que le gonflement macroscopique soit mesurable. Ceci se traduit par un plateau, durant une dizaine d'heures (figure VIII.3 (b)). Après environ 100 heures, la déformation évolue plus faiblement et est pratiquement constante après 200 heures. Un saut est observé autour de 380 heures en raison d'une baisse accidentelle de pression durant l'expérience. En comparaison de l'argile standard (SWy-2),

l'argile ammoniée présente un gonflement trois fois plus faible. Ces courbes confirment les résultats d'hydratation présentés dans le chapitre 3. L'argile SWy-2 ammoniée présente une faible hydratation, et son espace interfoliaire reste caractéristique de celui à une couche d'eau, même à des hautes valeurs d'humidité relative. Au contraire, l'argile SWy-2 (fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$ ), qui contient principalement des ions sodium et calcium, s'hydrate facilement et possède des capacités de gonflement importantes.

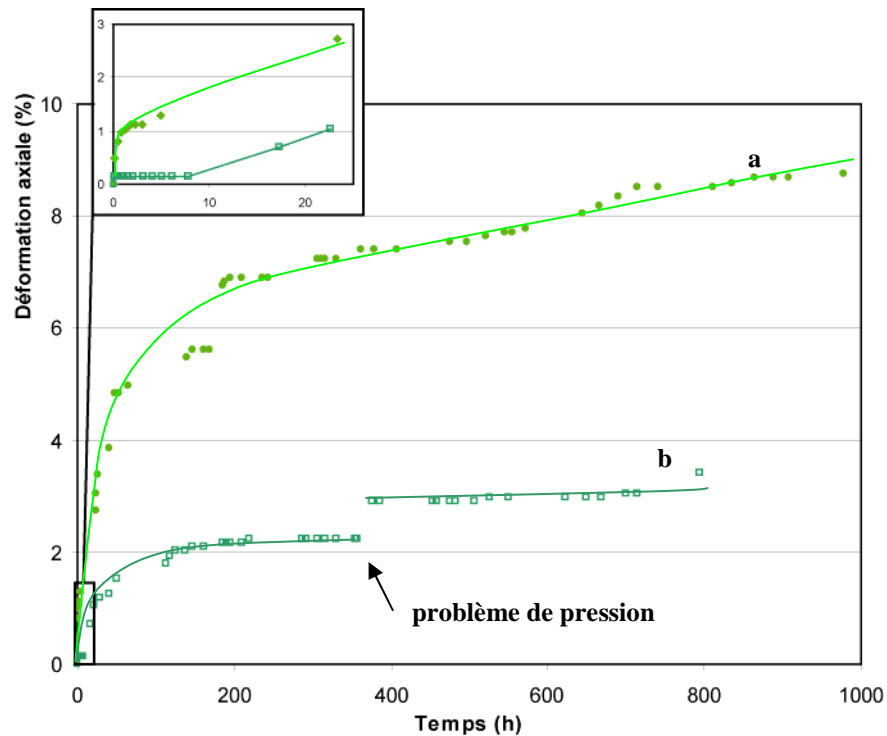


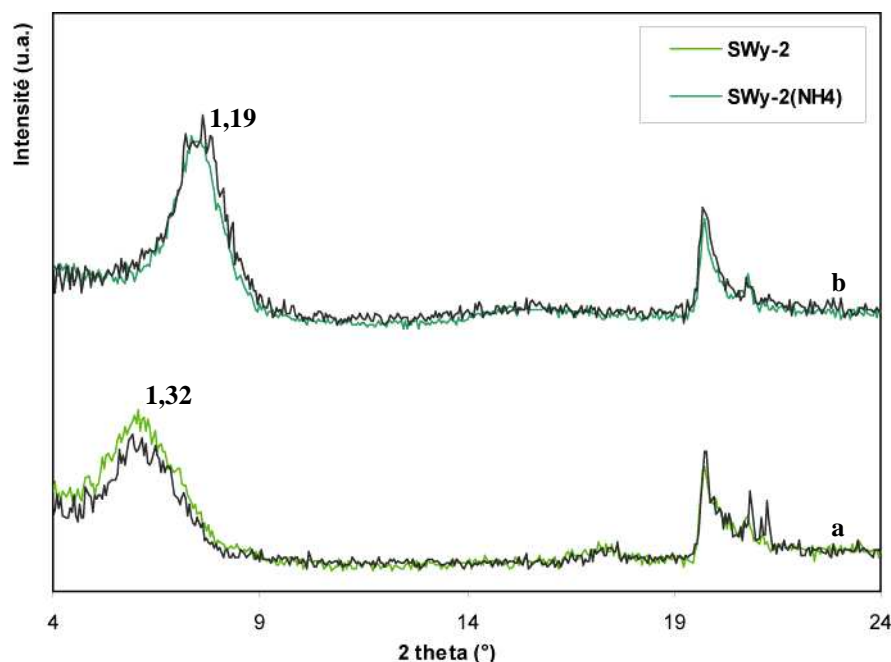
Figure VII.3 : Evolution de la déformation de gonflement axiale en fonction du temps pour la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$  de l'argile SWy-2 (a) et pour la même argile échangée avec l'ammonium (b).

En reliant les résultats d'évolution de la déformation avec l'évolution du volume infiltré en fonction du temps, nous pouvons conclure que le faible gonflement de l'argile ammoniée limite l'imperméabilité de cette argile. Le gonflement macroscopique mesuré est le résultat combiné de l'hydratation interfoliaire lié aux cations échangeables, du gonflement interparticulaire lié à la double couche diffuse et de la formation ou de la délamination de particules (Laird, 2006). Nous avons précédemment mis en évidence par diffraction des rayons X dans le chapitre 3 une hydratation interfoliaire limitée de l'argile ammoniée avec l'augmentation de l'hydratation relative, comparativement à l'argile de départ dont l'interfoliaire est composé d'ions sodium et calcium. Le gonflement macroscopique plus faible, observé pour SWy-2(NH<sub>4</sub>), permet donc à l'argile de garder une porosité plus importante, et de favoriser la perméabilité de l'eau, et des liquides en général.

### VII.3.3. Evolution des paramètres physico-chimiques

L'analyse ICP-AES des lixiviats a montré qu'une très faible quantité de cations était relarguée au cours des infiltrations avec l'eau. De faibles quantités de sodium (et de calcium) et d'ammonium sont tout de même observées en solution (moins de 3 meq/100 grammes d'argile après 1000 heures) dans les expériences avec l'argile SWy-2 et SWy-2(NH<sub>4</sub>). Pour l'expérience avec l'argile SWy-2, le pH du lixiviat a tendance à augmenter (pH=9) en raison des quelques cations sodium et calcium relargués, alors qu'il a tendance à diminuer pour l'expérience avec la seconde (pH=6,5) en raison de la présence de quelques ions ammonium, confirmant les analyses des solutions. Malgré ces tendances, le pH du lixiviat reste relativement constant au cours du temps. Ces observations sont vérifiées par les quantités respectives de sodium (et de calcium) dans l'argile SWy-2 et d'ammonium dans l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) qui restent presque identiques après l'expérience d'infiltration.

Les diffractogrammes des rayons X des échantillons d'argiles (sous forme de poudre, réalisés à 50% d'humidité relative et 30°C) ne présentent pas de différences avant et après l'expérience (figure VIII.4). La distance basale reste constante à 1,32 nm pour la SWy-2 et à 1,19 pour la SWy-2(NH<sub>4</sub>). L'infiltration à l'eau des argiles compactées ne modifie donc pas les états d'hydratation des espaces interfoliaires de chacune des argiles.



**Figure VII.4 : Diffractogrammes des rayons X de la fraction fine de l'argile SWy-2 (a) et de cette même argile échangée avec l'ammonium (b). Les argiles avant l'expérience d'oedométrie sont représentées en couleur et les diagrammes en noir correspondent aux argiles après l'expérience.**

### **VII.3.4. Conclusion partielle**

Après échange avec l'ammonium, le gonflement de l'argile diminue et sa perméabilité augmente ( $3,0 \cdot 10^{-13}$  m/s à  $1,4 \cdot 10^{-12}$  m/s). La saturation en eau de l'argile ammoniée est également plus lente, vérifiant les propriétés d'hydratation plus faibles mises en évidence dans le chapitre 3.

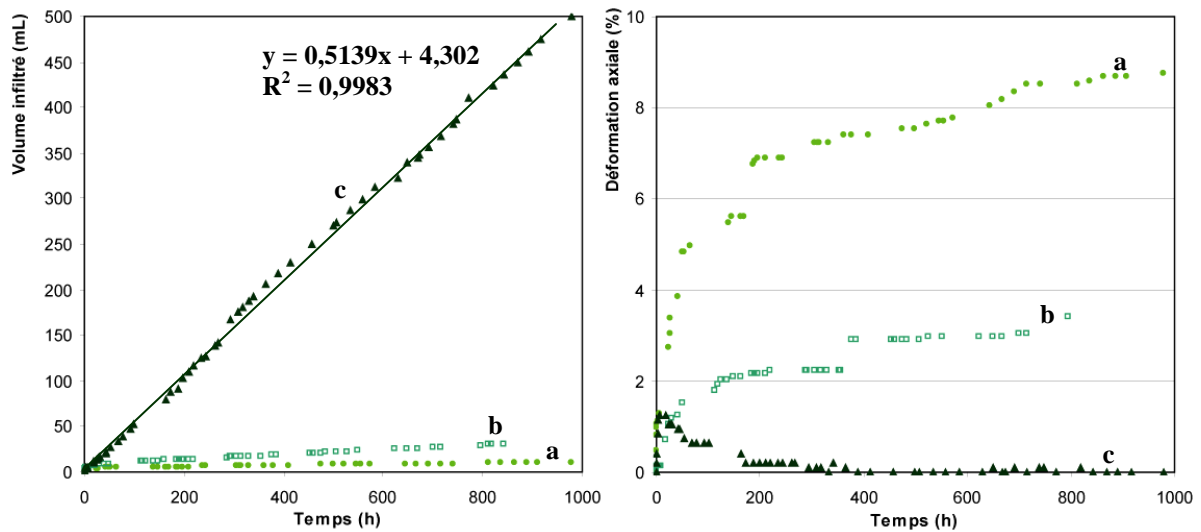
## **VII.4. Influence d'un échange ammonium en situation dynamique sur le comportement de l'argile**

La présence importante d'ammonium dans les lixiviats amène naturellement à un échange cationique avec les cations originellement présents dans la barrière argileuse. Une expérience d'oedométrie a été réalisée en infiltrant une solution de chlorure d'ammonium 1 mol/L sur la smectite du Wyoming (fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$ ). Nous avons vu précédemment que la quantité d'ammonium dans les sites de stockage pouvait atteindre près de 0,2 mol/L (tableau II.2). La concentration 1 mol/L, légèrement supérieure aux lixiviats réels, a été choisie pour accélérer les processus d'échange. De plus, elle correspond à la même concentration que les expériences d'échange en méthode des batchs pour pouvoir ensuite comparer les échantillons. L'objectif est d'analyser dans les conditions du site de stockage la cinétique d'un tel échange et de déduire des conséquences sur le comportement de la barrière ouvragée.

### **VII.4.1. Etude de la conductivité hydraulique et du gonflement**

La figure VIII.5 représente l'évolution du volume infiltré et de la déformation axiale en fonction du temps. Le débit d'infiltration est constant dès le début de l'expérience. La conductivité hydraulique moyenne calculée est de  $1,8 \cdot 10^{-11}$  m/s. Lors de cette expérience, la déformation axiale augmente très rapidement dès les premières minutes pour atteindre un maximum dès 5 heures à environ 1,3%. La déformation diminue ensuite lentement, atteint une valeur de 0,2% avant 200 heures. Au-delà de 300 heures, la déformation est nulle

montrant une épaisseur de la galette d'argile identique à l'origine. Le régime permanent hydraulique s'établit donc avant le régime permanent mécanique.



**Figure VII.5 : Réponse de la fraction inférieure à 2 µm de l'argile SWy-2 à l'injection d'une solution à 1 mol/L de chlorure d'ammonium en fonction du temps (c). Evolution du volume infiltré et de la déformation de gonflement axiale. Les courbes de la SWy-2 (fraction fine) et de la SWy-2(NH4) sont rappelées ((a) et (b) respectivement).**

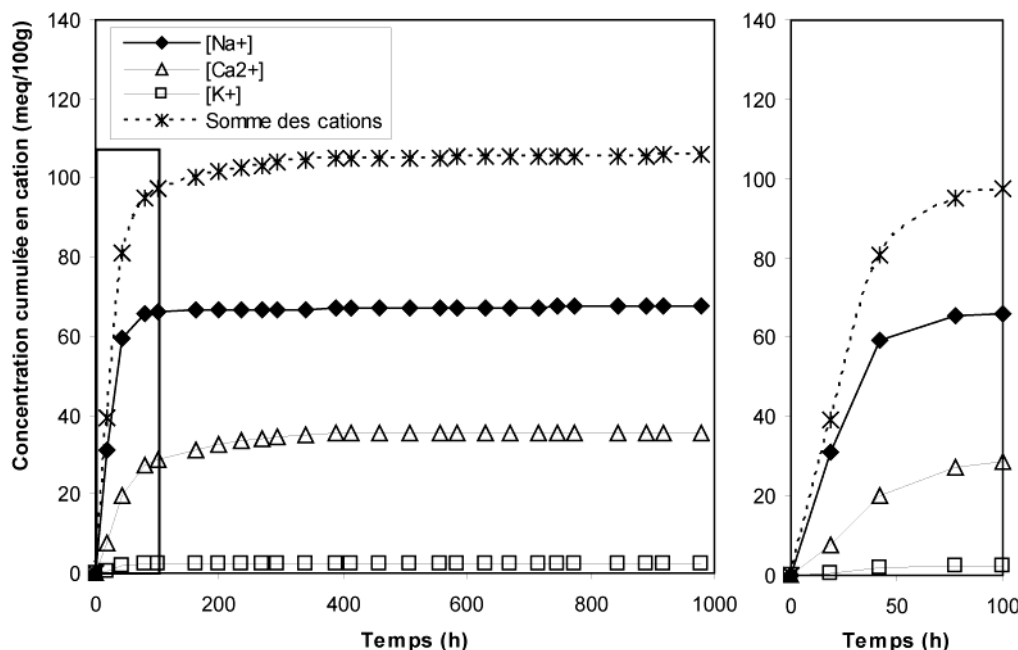
En régime permanent, des différences d'infiltration et de déformation importantes sont observées entre les argiles infiltrées à l'eau et celle infiltrée avec le chlorure d'ammonium 1 mol/L. En effet, la conductivité hydraulique est respectivement 13 fois et 60 fois plus élevée que dans le cas de la SWy-2(NH<sub>4</sub>) et de la SWy-2 infiltrée à l'eau (figure VIII.5). L'infiltration d'ammonium entraîne donc la perte de propriété de gonflement de la SWy-2. Pour expliquer ces changements, nous nous sommes intéressés aux différences de forces ioniques entre l'eau et la solution de chlorure d'ammonium. Une force ionique élevée entraîne une diminution de l'épaisseur de la couche diffuse et un rapprochement des particules qui coagulent (Kahn, 1958 ; Causserand *et al.*, 1997 ; Penner et Lagaly, 2000 ). La coagulation des argiles est donc favorisée par l'augmentation de la concentration en sels inorganiques. La floculation est ensuite possible et permet l'augmentation de la taille des particules. En parallèle, la porosité interparticulaire grandit ce qui favorise l'augmentation de la perméabilité. De plus, Lagaly et Fahn (1983) ont montré que la distance basale des argiles 2:1 en solution était fonction de la concentration en sels, et pouvait diminuer avec l'augmentation des concentrations en NaCl, KCl ou CaCl<sub>2</sub>. L'ensemble de ces phénomènes, également observé avec le chlorure d'ammonium, limite donc le gonflement macroscopique de l'argile et explique la très faible déformation axiale observée. Le gonflement observé sur

les premières heures de l'expérience montre cependant que ces phénomènes de coagulation et floculation ne sont pas immédiats, mais interviennent très rapidement. Ceci peut d'ailleurs aussi expliquer les observations faites par d'autres auteurs (Jullien et al., 2002 ; Pothier *et al.*, 2003 ; El Mekki, 2006) qui ont également observé sur d'autres argiles (Fo-Ca et mélanges Fo-Ca kaolin) que le gonflement par saturation à l'eau pure était 3 à 4 fois plus élevé qu'avec une solution de nitrate de cuivre à 0,1 mol/L.

#### VII.4.2. Suivi de l'échange cationique

Afin de compléter la caractérisation du comportement de l'argile vis-à-vis de la percolation. L'évolution des concentrations cumulées des différents cations interfoliaires relargués ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) et de leur somme en fonction du temps dans le lixiviat a été représentée sur la figure VIII.6. Le zoom réalisé sur l'échelle de temps 0-100 heures permet de voir qu'avant 40 heures d'expérience, près de 80% des cations interfoliaires initialement présents sont déjà échangés. L'échange des cations interfoliaires par les ions ammonium est donc très rapide. Dès 200 heures, tous les cations interfoliaires sont échangés. L'échange total des cations interfoliaires présents initialement est confirmé par l'absence de sodium, calcium et potassium dans l'analyse élémentaire de l'échantillon d'argile après interaction. Ces observations sont à corrélérer avec l'évolution du gonflement décrite au paragraphe précédent. L'effet combiné de l'échange cationique par  $\text{NH}_4^+$  et de l'évolution de la force ionique conduit à inverser le phénomène de gonflement rapidement (5h).

La somme des cations cumulés des différents cations relargués ( $\approx 105 \text{ meq}/100\text{g}$ ) est voisine de la valeur théorique de la CEC de l'échantillon SWy-2 ( $\approx 95 \text{ meq}/100\text{g}$ ), calculée à partir de la formule structurale. Cela nous montre que contrairement à la méthode en batch où des ions sodium, calcium et potassium ne sont pas échangés, tous les cations interfoliaires initialement présents sont remplacés par l'ammonium.

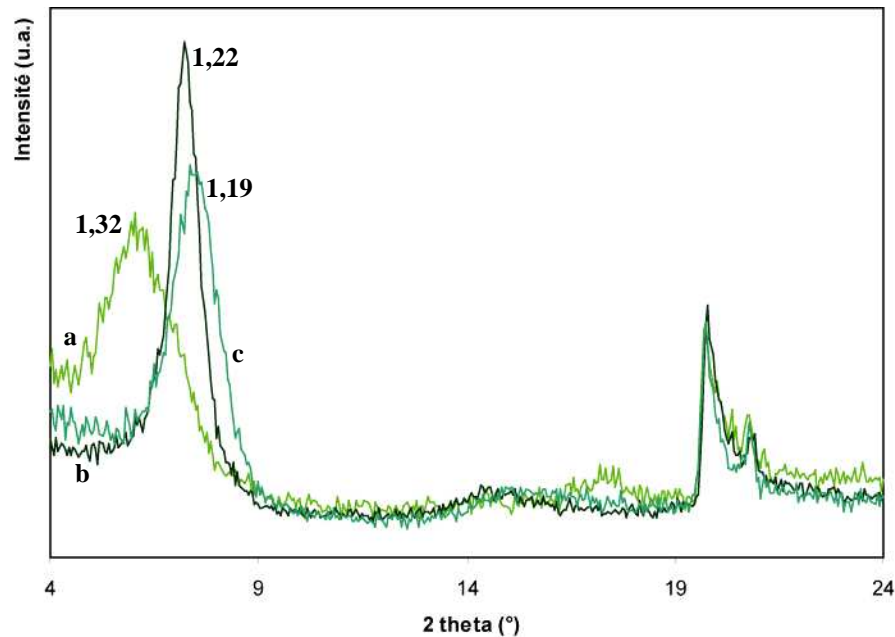


**Figure VII.6 : Evolution des concentrations cumulées des différents ions interfoliaires (Na, Ca, K) dans le lixiviat en fonction du temps pour l'argile SWy-2 infiltrée avec une solution de chlorure d'ammonium 1 mol/L.**

Ces observations sont parfaitement corrélées avec l'analyse des cations dans le solide. Après l'expérience, la quantité d'ammonium dans l'argile est de 16,0 mg/g (obtenue à partir de l'analyse LECO sur l'azote). La quantité d'ammonium dans l'échantillon qui a été infiltrée par une solution de chlorure d'ammonium est plus grande que dans l'échantillon d'argile saturée avec les cations ammonium par les expériences en batch (11,3 mg/g). De la même façon, les quantités de sodium et de calcium dans l'échantillon sont nulles, et uniquement 0,1% de potassium est détecté, vérifiant l'échange quasi-total. L'infiltration continue d'une solution de sel et les effets de pression d'infiltration favorisent donc l'échange par rapport à la méthode des batchs.

Les diffractogrammes de rayons X (figure VIII.7) confirment l'échange cationique. La distance basale de l'argile SWy-2 (avant infiltration) est de 1,32 nm. Après l'infiltration, la réflexion 001 s'affine et se déplace vers des valeurs  $2\theta$  plus grandes ( $d_{001}=1,22$  nm), se rapprochant des caractéristiques d'une argile homonionique échangée avec l'ammonium en batch ( $d_{001}=1,19$  nm). La comparaison avec le diffractogramme de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) traitée en batch (figure VIII.7 (c)) permet de voir que l'argile SWy-2 après l'infiltration avec le chlorure d'ammonium a une réflexion 001 encore plus affinée et très légèrement décalée vers les plus faibles valeurs de  $2\theta$ . Ces observations concordent avec les résultats précédents,

la présence d'une quantité plus importante d'ammonium adsorbée conduisant à une meilleure uniformité dans les espacements basaux.



**Figure VII.7 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons de l'argile SWy-2 <2 $\mu$ m (a) et de cette argile après infiltration avec une solution de chlorure d'ammonium 1 mol/L (b). La courbe (c) représente l'argile SWy-2 échangée avec l'ammonium.**

### VII.4.3. Conclusion partielle

Lors de l'infiltration d'une solution de chlorure d'ammonium (1 mol/L), les propriétés hydro-mécaniques de la barrière argileuse sont considérablement altérées. L'échange cationique par les ions ammonium est très rapide (80% en 20 heures). La quantité d'ions ammonium fixée est très proche de la CEC théorique de l'argile, montrant un pourcentage d'échange proche de 100% et plus efficace que par la méthode des batchs. En favorisant la floculation des particules d'argile, la force ionique élevée du milieu augmente la perméabilité ( $1,8 \cdot 10^{-11}$  m/s) et limite le gonflement, qui est quasi nul en fin d'expérience.



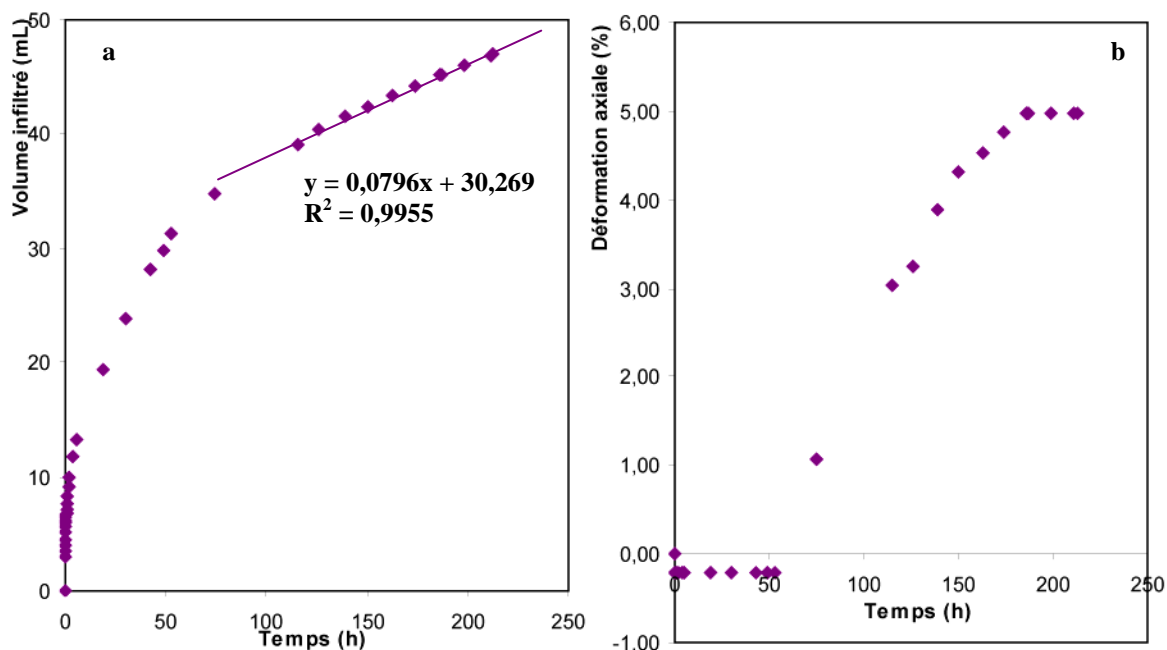
## **VII.5. Comportement d'argiles polluées lors de l'infiltration à l'eau**

Les chapitres précédents ont montré que certaines molécules présentaient une adsorption sur l'argile ammoniée, notamment l'acide oxalique et l'aniline. Des expériences d'infiltration à l'eau ont été réalisées en oedométrie sur des échantillons d'argiles ammoniées préalablement traitées pendant 7 jours, respectivement avec l'acide oxalique 1 mol/L (sans pré-rinçage) et avec l'aniline pure, dans les mêmes ratios que dans les chapitres précédents (solide/solution=1/100). Les objectifs sont d'évaluer les conséquences de cette fixation sur la perméabilité de la barrière argileuse et d'étudier une éventuelle désorption de ces molécules organiques.

### **VII.5.1. Argile polluée par l'acide oxalique**

#### **VII.5.1.1. Etude de la conductivité hydraulique et du gonflement**

La figure VIII.8 (a) représente l'évolution du volume d'eau infiltrée en fonction du temps pour l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) traitée avec l'acide oxalique 1 mol/L. La conductivité hydraulique de l'échantillon traité avec l'acide oxalique est de  $2,8 \cdot 10^{-12}$  m/s. Il est important de noter que dès le début de l'infiltration, une quantité d'eau percole à travers la galette d'argile. 1,5 mL de lixiviat sont récupérés après une minute d'expérience. Le débit ralentit ensuite brusquement, montrant une infiltration plus difficile. Le régime permanent est atteint après 50 heures environ.



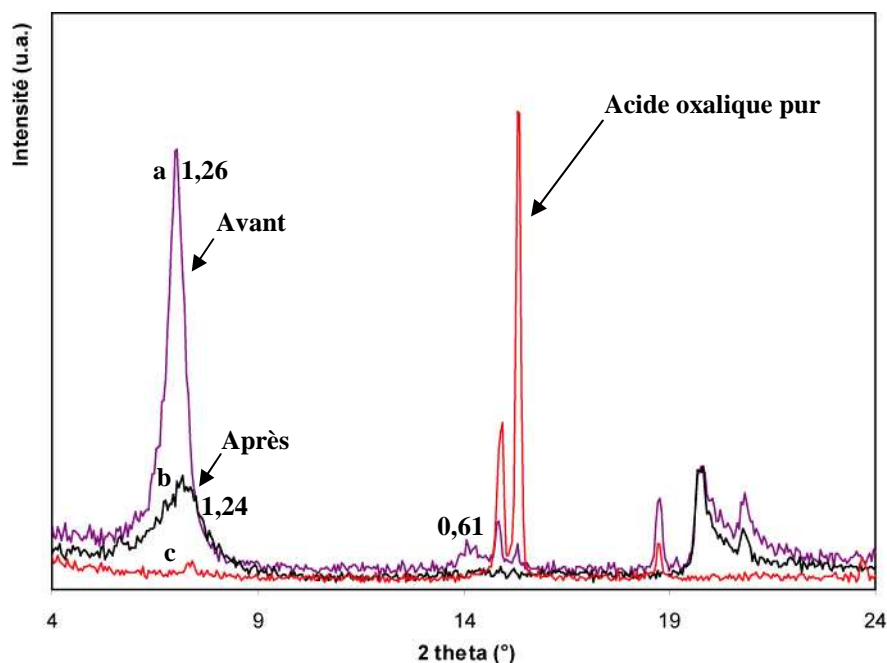
**Figure VII.8 : Evolution du volume d'eau infiltrée (a) et de la déformation axiale (b) en fonction du temps pour l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) traitée avec l'acide oxalique 1 mol/L.**

La figure VIII.8 (b) représente le pourcentage de déformation de gonflement axiale en fonction du temps. L'argile traitée avec l'acide oxalique ne gonfle pas durant les 50 premières heures de l'infiltration à l'eau, puis une augmentation significative de la déformation est mise en évidence, pour atteindre 5% de déformation après 200 heures d'expérience. Il est intéressant d'observer que le gonflement de l'argile intervient au début du régime permanent hydraulique. Malgré une petite quantité de lixiviat observée dès le début de l'infiltration (1,5 mL après 1 minute d'expérience), l'hydratation complète de l'argile semble n'intervenir qu'après 50 heures.

#### VII.5.1.2. Evolution des paramètres physico-chimiques et interprétations

Les diffractogrammes de rayons X (figure VIII.9) mettent en évidence deux phénomènes lors de l'infiltration. Tout d'abord, en l'absence de tout rinçage, une petite quantité d'acide oxalique sous forme solide (figure VIII.9 (c)) est observée sur le diffractogramme de rayons X de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) traitée par l'acide oxalique (figure VIII.9 (a)). Cette phase peut provenir de la recristallisation d'une petite quantité d'acide oxalique après le traitement. Après infiltration à l'eau, la réflexion *001* de l'argile traitée avec l'acide oxalique s'élargit. Cette désorganisation de l'espace interfoliaire va dans le sens d'une désorption du complexe pour une certaine proportion de feuillets. La distance basale reste relativement stable (de 1,26 à 1,24 nm) après l'expérience.

Le comportement particulier observé dès les premiers ajouts d'eau peut être attribué à deux phénomènes qui coexistent. Une dissolution très rapide de l'acide oxalique solide peut expliquer la formation ponctuelle d'une porosité dès le départ et la présence de lixiviats en sortie. L'infiltration d'eau se faisant en continu, cette dissolution doit s'accompagner immédiatement d'une désorption des molécules adsorbées sur l'argile. Le débit plus limité observé après la première minute montre les bonnes propriétés de perméabilité de l'argile et une diminution de la porosité.



**Figure VII.9 : Diffractogrammes des rayons X de l'échantillon d'argile SWy-2 traitée avec l'acide oxalique 1 mol/L avant l'expérience d'oedométrie (a, violet) et après (b, noir). La courbe (c, rouge) représente le diffractogramme de rayons X de l'acide oxalique pur.**

Après infiltration de l'argile traitée avec l'acide oxalique, les lixiviats présentent une valeur de pH très faible (figure VIII.10 (a)). La valeur de pH augmente avec le temps, montrant que les quantités dissoutes et désorbées sont plus importantes au début de l'expérience et diminuent au fur et à mesure de l'infiltration. Ce phénomène s'accompagne d'une dissolution de l'argile, notamment mise en évidence par la présence de silicium et d'aluminium dans le lixiviat (figure VIII.10 (b)). Nous avons montré dans le chapitre 4 que l'acide oxalique dissolvait préférentiellement la couche octaédrique que celle tétraédrique. En début d'expérience, nous mesurons une quantité d'aluminium plus élevée en solution que celle de silicium, ce qui vérifie ces résultats. Puis le pH augmente et l'activité de l'acide oxalique diminue. La dissolution des couches octaédrique et tétraédrique intervient de

manière plus équilibrée. Cette observation est vérifiée par l'évolution du rapport Al/Si en solution qui diminue avec le temps, pour même atteindre une valeur plus faible que l'argile avant infiltration (0,32) (figure VIII.10 (c)).

Il semble important de noter que dès le début de l'infiltration, la force ionique du milieu est relativement élevée en raison de la dissolution et de la désorption de l'acide oxalique, mais également en raison de la présence de cations en solution suite à la dissolution partielle de l'argile. Au cours de l'expérience la force ionique va donc diminuer, la valeur élevée au départ participant à inhiber le gonflement qui n'intervient qu'après environ 50 heures (figure VIII.8).

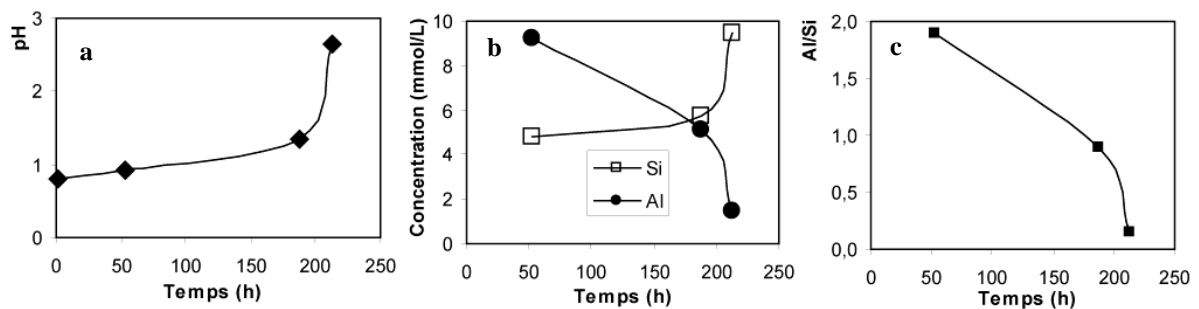


Figure VII.10 : Evolution des caractéristiques du lixiviat en fonction du temps : pH (a), concentration en silicium et aluminium en solution (b), rapport Al/Si en solution (c). Les points expérimentaux sont joints.

## VII.5.2. Argile polluée par l'aniline

### VII.5.2.1. Etude de la conductivité hydraulique et du gonflement

La perméabilité à l'eau de l'argile traitée avec l'aniline pure est très élevée. Celle-ci ne permet d'ailleurs pas d'utiliser l'oedomètre dans des conditions standards. En effet, les débits infiltrés sont tellement importants que le volume contenu dans la seringue est infiltré en quelques minutes seulement et qu'aucune recharge ne peut s'effectuer dans de bonnes conditions. Le débit d'infiltration est trop important pour avoir un grand nombre de points expérimentaux. L'expérience a été suivie pendant environ 30 minutes seulement, après infiltration d'environ 160 mL d'eau (figure VIII.11). Nous avons évalué la conductivité hydraulique à partir des derniers points à  $4.10^{-9}$  m/s, montrant la très grande perméabilité de l'argile traitée. Au départ de l'expérience, la conductivité hydraulique atteint même des valeurs proches de  $7.10^{-8}$  m/s.

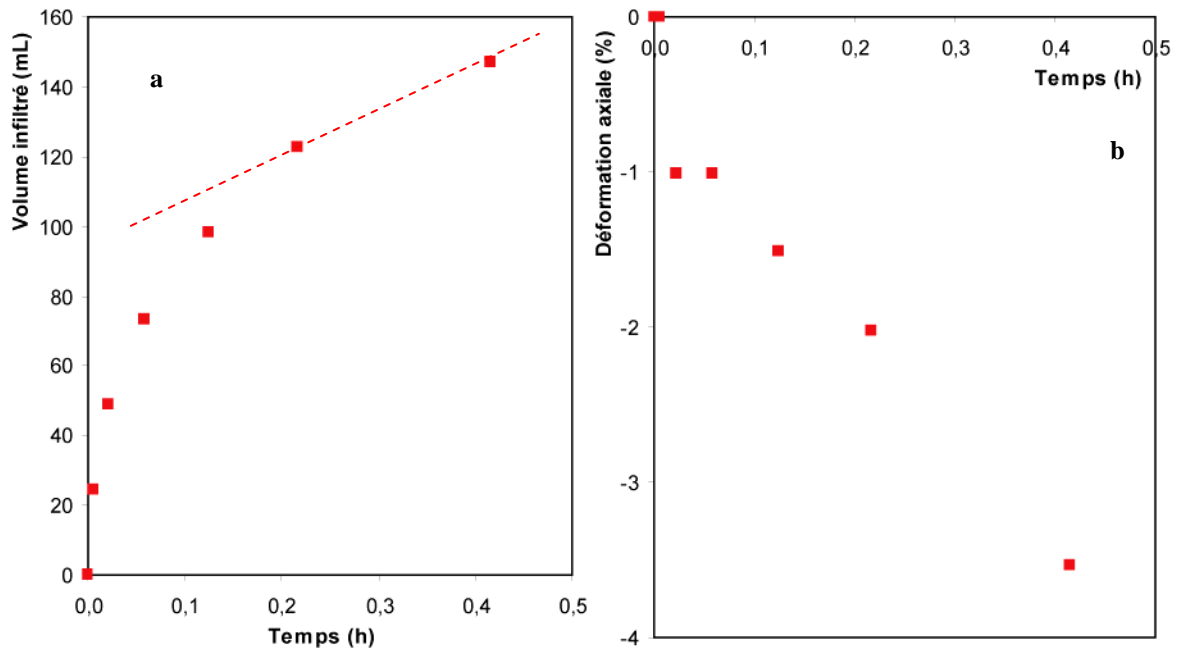
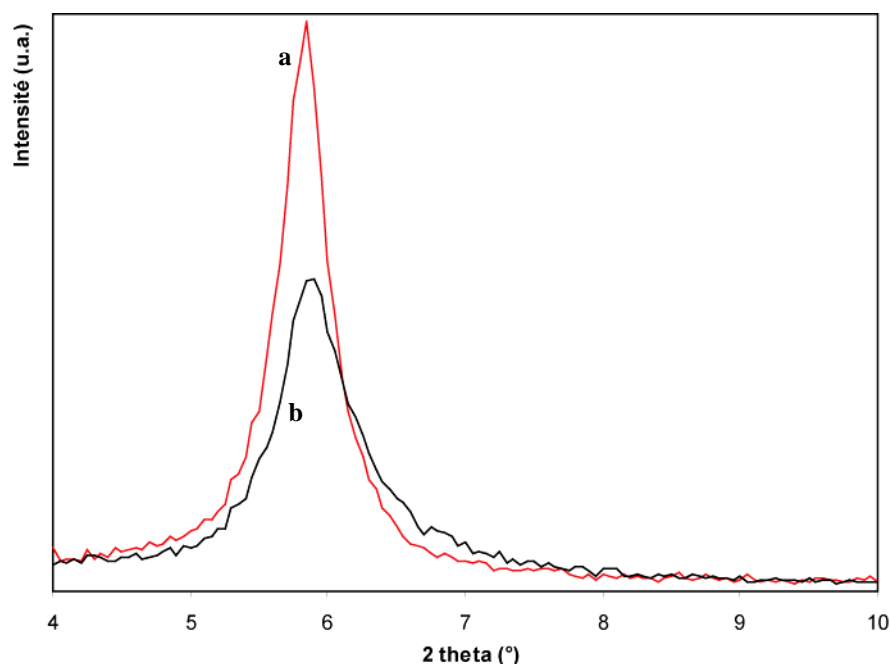


Figure VII.11 : Evolution du volume d'eau infiltrée (a) et de la déformation axiale (b) en fonction du temps pour l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) traitée avec l'aniline pure.

Après l'infiltration à l'eau, l'argile traitée avec l'aniline présente une évolution négative de la déformation axiale, montrant un tassement progressif de la galette argileuse (figure VIII.11 (b)). En présence d'aniline fixée, l'argile perd donc toutes ses propriétés de gonflement et l'hydratation de l'échantillon provoque au contraire une diminution de l'épaisseur de la galette argileuse.

#### VII.5.2.2. Evolution des paramètres physico-chimiques et interprétations

Pour l'argile traitée avec l'aniline, les diagrammes de diffractions des rayons X sont identiques avant et après infiltration (figure VIII.12), l'augmentation de la largeur à mi-hauteur pouvant être attribuée à une très légère désorption des molécules d'aniline durant l'infiltration.



**Figure VII.12 : Diffractogrammes des rayons X de l'échantillon d'argile SWy-2 traitée avec l'aniline 1 mol/L avant l'expérience d'oedométrie (a, rouge) et après (b, noir).**

Dans l'expérience avec l'argile traitée avec l'aniline, le pH est stable [6,8-7,2] et la dissolution de l'argile est négligeable (très faible quantité de cations dans le lixiviat). La galette d'argile obtenue en fin d'expérience était de plus très cassante et facile à réduire en poudre. L'argile traitée avec l'aniline se rapproche donc des caractéristiques d'une argile silteuse ou sablonneuse, dont l'ordre de grandeur de la conductivité hydraulique a été estimé entre  $10^{-9}$  et  $10^{-7}$  m/s (Dubé *et al.*, 1996 ; Hantzsche *et al.*, 1981). Le tassement régulier de l'argile au cours de l'infiltration vérifie des observations déjà faites sur d'autres matériaux au comportement sablonneux (Komar et Reimers, 1978 ; Torfs *et al.*, 1996 ; Smith et Cheung, 2003 ; Cuthbertson et Ervine, 2007).

Nous avons montré précédemment (chapitre VI) que l'argile ammoniée après interaction avec l'aniline pure contenait très peu d'eau. La microscopie nous a montré des agrégats plus isolés et une argile modifiée qui semblait présenter une porosité plus élevée. Différents auteurs ont montré que le remplacement d'ions interfoliaires inorganiques par des ions organiques conférait un caractère hydrophobe à la surface des argiles (Heller-Kallai et Yariv, 1981 ; Yariv, 1992 ; Giese et van Oss, 2002 ; Cornejo et Celis, 2008). L'aniline est une molécule au caractère hydrophobe en raison de la présence du groupe aromatique. L'échange cationique d'ions ammonium pour les ions anilinium, ajoutée à une forte adsorption de l'aniline sur de l'argile augmente donc le caractère hydrophobe de notre argile.

Ces phénomènes limitent l'hydratation et favorisent la dispersion des particules et des agrégats. L'absence de cohésion entre les particules et les agrégats, et l'effet répulsif développé vis-à-vis des molécules d'eau semble donc favoriser la perméabilité de l'argile traitée avec l'aniline pure.

### VII.5.3. Conclusion partielle

La réponse à l'infiltration à l'eau d'une argile polluée diffère selon la nature de molécules organiques adsorbées. Pour l'argile traitée avec l'acide oxalique, deux phénomènes interviennent lors de l'infiltration à l'eau : la dissolution d'une proportion d'acide oxalique présent en phase annexe et la désorption de l'acide oxalique fixée, provoquant une dissolution partielle de l'argile. Ceci s'accompagne d'une dissolution partielle de l'argile. Après avoir atteint le régime permanent, la perméabilité est bonne ( $2,8.10^{-12}$  m/s) et le gonflement de la barrière est possible.

La désorption de l'aniline est au contraire de l'acide oxalique très limitée. L'argile traitée avec l'aniline perd très largement ses propriétés de perméabilité ( $4,3.10^{-9}$  m/s) lors de l'infiltration et un tassement de la barrière est également mis en évidence. Ce phénomène est attribué à la fixation d'anilinium et d'aniline qui confère des propriétés hydrophobes à l'argile, et favorise la formation d'un état dispersé.

## VII.6. A retenir

Les essais de percolation en oedomètre au travers des argiles sélectionnées avaient pour objectif de déterminer les modifications éventuelles d'efficacité de confinement de la barrière ouvragée d'un site de stockage. L'ensemble des résultats de ce chapitre est résumé dans le tableau VIII.1.

**Tableau VII.1 : Récapitulatif de l'ensemble des valeurs de conductivité hydraulique à saturation et de gonflement obtenues lors des régimes permanents ou en fin d'expérience.**

Argile	SWy-2	SWy-2(NH <sub>4</sub> )	SWy-2	SWy-2 / Acide oxalique 1M	SWy-2 / Aniline pure
Solution infiltrée	Eau	Eau	NH <sub>4</sub> Cl 1M	Eau	Eau
K (m/s)	$3,0.10^{-13}$	$1,4.10^{-12}$	$1,8.10^{-11}$	$2,8.10^{-12}$	$4,3.10^{-9}$
Gonflement (%)	Fort (8,8)	Moyen (3,4)	Nul (0,2)	Moyen (5,0)	Négatif (-4,0)

Même si on reste dans des valeurs acceptables par la loi ( $10^{-9}$  m/s), la perméabilité augmente avec l'échange ammonium et le gonflement de la barrière diminue. Le gonflement interfoliaire plus faible de l'argile ammoniée comparativement à l'argile SWy-2 standard explique en partie la différence de gonflement macroscopique observé. Avec les argiles ammoniées, la plus faible délamination des particules en feuillets individuels par rapport à l'argile sodique limite également ce gonflement macroscopique. La limitation du gonflement et la réduction de l'espace poral sont de plus largement accentuées par l'augmentation de la force ionique du milieu, et seront donc favorisées dans le contexte réel du site de stockage où le lixiviat possède une forte force ionique (déterminée à environ 0,1 mol/L par Lagier (2000)).

Les argiles polluées réagissent de plusieurs manières à l'infiltration à l'eau. L'acide oxalique est en partie désorbé de l'argile. Même si une fixation plus en profondeur dans la barrière est possible, une percolation lente de la molécule au travers de l'argile est envisagée s'accompagnant d'une destruction partielle de l'argile. Après la désorption de l'acide oxalique, l'argile garde cependant des bonnes propriétés d'étanchéité et de gonflement. L'aniline reste fortement adsorbée sur l'argile lors de l'infiltration à l'eau. La perméabilité de cette argile augmente significativement et un tassement est même observé, réduisant très fortement l'efficacité de la barrière ouvragée. Une argile polluée à l'aniline se rapproche des propriétés d'une argile silteuse.





# CONCLUSION GENERALE



# Chapitre VIII. CONCLUSION GENERALE

## VIII.1. Travail expérimental

Dans le contexte des sites de stockage des déchets, la barrière argileuse doit répondre à deux critères importants : la rétention de polluants et la perméabilité. Alors que cette dernière est définie par le cadre réglementaire, la loi ne fait aucune mention de l'aptitude de la barrière à piéger les polluants. J'ai centré mon travail de thèse sur les mécanismes d'interaction argile-polluant organique. Afin d'avoir une vision plus complète de la problématique, l'étude de la perméabilité des barrières géochimiques a ensuite été abordée.

Les connaissances des lixiviats mettent en avant une très grande concentration en ammonium dans les sites de stockage. Ce composé a été défini comme un polluant majeur par de nombreux auteurs, notamment en raison de sa quantité qui ne décroît pas au cours du temps. Un échange de ce cation avec ceux de la couche argileuse est donc envisagé et pour cette raison, l'étude a porté sur une argile totalement échangée avec les cations ammonium. La caractérisation de l'argile ammoniée a mis en évidence un plus faible pouvoir d'hydratation que les argiles sodique ou même calcique. Sa distance basale reste constante autour d'un état « une couche d'eau » ( $d_{001}=1,19$  nm), diminuant ainsi les propriétés de gonflement interfoliaire.

### VIII.1.1. Rôle de rétention de polluants

Devant la diversité des polluants dans le site de stockage, nous avons choisi d'étudier un échantillonnage de molécules organiques à courtes chaînes caractéristiques d'un groupe fonctionnel particulier. Deux cas distincts ont été envisagés dans notre étude : celui des acides carboxyliques simples, majoritaires dans les premières années d'exploitation du site de stockage, et celui de molécules organiques simples caractéristiques des types de polluants des lixiviats.

D'une manière très générale, les résultats concernant les phénomènes de sorption peuvent être divisés en deux :

- Une absence totale de sorption ou une adsorption très faible, essentiellement liée à des phénomènes de physisorption de surface (principalement par des liaisons de Van der Waals), qui disparaît rapidement dans nos conditions. Ces phénomènes concernent les acides acétique, formique, l'acétonitrile, le dichlorométhane, le MTBE, le benzène, l'acétone et l'éthanol.

- Une sorption pour les acides chloroacétique et oxalique, l'aniline, le formamide et le phénol dans une moindre mesure. Ces sorptions sont principalement dûes à la formation de liaisons hydrogène entre ces molécules et l'eau d'hydratation du cation ou à une fixation directe sur le cation. Pour les acides chloroacétique et oxalique, des adsorptions sur les surfaces et sur les faces latérales des particules sont également envisagées avec les oxygènes et les hydroxyles.

#### **VIII.1.1.1. Interactions avec les acides**

Le comportement des acides carboxyliques diffère fortement selon le type d'acide. L'adsorption de l'acide chloroacétique intervient principalement en surface et sur les faces latérales, alors que l'acide oxalique s'intercale également dans l'espace interfoliaire.

En plus de ces phénomènes d'adsorption, d'autres interactions sont observées avec les acides. Avec chaque acide, une dissolution partielle de l'argile est observée. A même concentration, cette dissolution augmente avec la diminution du pKa de l'acide. Alors que les acides acétique, formique et chloroacétique attaquent modérément la couche octaédrique, l'acide oxalique détruit plus fortement celle-ci que la couche tétraédrique. Le milieu acide et la présence de cations en solution, à cause de cette dissolution, provoquent un échange cationique partiel des ions ammonium initialement présents dans l'argile. Des argiles interstratifiées ( $\text{NH}_4^+/\text{H}_3\text{O}^+/\text{Al}^{3+}$ ) sont ainsi obtenues. Pour les acides acétique, formique et chloroacétique, l'état d'hydratation interfoliaire dépend directement de cette interstratification. Avec l'acide oxalique, l'espace interfoliaire s'organise et la distance basale reste limitée à 1,26 nm en raison de l'intercalation.

### **VIII.1.1.2. Interactions avec les molécules**

L'acétonitrile, le dichlorométhane, le MTBE, le benzène, l'acétone et l'éthanol ne sont pas ou sont très faiblement retenus sur l'argile ammoniée. Au contraire, l'aniline et le formamide, et dans une moindre mesure le phénol, se fixent sur notre argile. Cette fixation est attribuée :

- soit à des interactions ion-dipôles lorsque le cation est totalement deshydraté. Ce cas n'est pas dominant car l'argile ammoniée est hydratée dans les conditions ambiantes, majoritairement à 1 couche d'eau. Dans le cas de l'aniline, la formation d'un complexe aniline-anilinium en site interfoliaire est également envisagée.
- soit à la formation de liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau lorsque le cation est hydraté. Dans cette dernière configuration, la molécule peut se comporter comme un donneur ou un accepteur de protons. Le pouvoir polarisant de l'ammonium étant faible, l'eau d'hydratation du cation interfoliaire est faiblement liée. Les molécules vont donc plus principalement se comporter comme des accepteurs de protons.

La capacité de rétention des polluants de l'argile ammoniée diffère fortement selon le type de molécules : très faible avec certaines molécules elle est au contraire relativement forte avec certains acides carboxyliques (chloroacétique et oxalique) et avec les molécules comprenant un groupement amine (aniline, formamide).

### **VIII.1.2. Rôle de perméabilité**

L'oedométrie a montré que l'argile sodique et calcique retient fortement le polluant ammonium. Dans nos conditions, un échange total des cations initiaux par l'ammonium intervient en moins de 100 heures. L'échange naturel possible envisagé en fond de site de stockage est donc réaliste. En conditions de site de stockage l'échange devrait être même plus important qu'en méthode batch.

Les mesures de perméabilité ont montré que l'argile ammoniée possède une conductivité hydraulique cinq fois plus élevée que l'argile sodique, et un gonflement macroscopique deux fois moins important. Cette perméabilité est accentuée quand la salinité du milieu augmente.

Le comportement hydro-mécanique d'argiles polluées infiltrées à l'eau diffère selon le type de molécules fixées (acide oxalique et aniline). Avec l'acide oxalique, une désorption des molécules est observée et l'argile présente ensuite une perméabilité ( $2,8.10^{-12}$  m/s) et un gonflement (5%) acceptables. Au contraire, la conductivité hydraulique de l'argile traitée avec l'aniline est très grande ( $4,3.10^{-9}$  m/s) et un tassement de la galette est mis en évidence lors de l'infiltration à l'eau. La fixation de l'aniline développe le caractère hydrophobe de l'argile qui se comporte comme une argile sableuse. Par contre, la désorption de l'aniline est difficile lors de l'infiltration à l'eau.

## **VIII.2. Quelles implications dans le cadre du stockage des déchets ?**

Si on rapporte nos observations aux conditions des sites de stockage, différents points peuvent être débattus. Tout d'abord, l'ion ammonium, considéré comme un polluant majeur des sites de stockage par de nombreux travaux, est fortement retenu par la barrière par échange cationique. L'atténuation de cette pollution par la barrière passive est donc possible pendant les premières années d'exploitation du site. La concurrence avec les autres cations présents dans les lixiviats et les phénomènes de saturation d'échanges sont cependant des paramètres qui vont réduire la capacité de fixation de l'ammonium par la barrière.

L'argile ammoniée ainsi obtenue présente une conductivité hydraulique plus importante, réduisant ainsi l'efficacité de la barrière passive. Les différences obtenues par rapport à une barrière sodique/calcaire sont relativement modérées mais des efforts doivent cependant être faits pour limiter au maximum la quantité d'ammonium dans les lixiviats. La force ionique favorise la conductivité hydraulique et limite fortement le gonflement de l'argile. La présence de sels en grandes quantités dans les lixiviats favorise donc les forces ioniques élevées et la perméabilité de la barrière.

Sur cette argile échangée avec l'ammonium, un certain nombre de polluants ne sont pas fortement retenus, favorisant leur percolation en solution dans l'eau au travers de la barrière. A terme, ces polluants pourront donc se retrouver dans les nappes phréatiques ou dans les sols environnants. Il est également intéressant de noter que certains des polluants

étudiés présentent des tensions de vapeur élevée, favorisant plutôt leur présence en phase gazeuse dans la barrière ou même en surface.

D'autres polluants sont au contraire retenus par la barrière argileuse ammoniée. Même si des désorptions sont envisagées, la percolation au travers de la barrière ne sera pas le phénomène dominant dans ce cas. Cependant, ces phénomènes d'adsorptions peuvent modifier l'argile. Par exemple, une barrière argileuse ammoniée polluée par des fortes quantités d'aniline perd une grande partie de ses propriétés de perméabilité. Au contraire, on peut penser que cette même barrière polluée par du formamide obtiendra des propriétés de type gel et sera susceptible de montrer une plus forte perméabilité en raison du gonflement osmotique.

Dans notre étude, les fixations de molécules sont principalement observées à partir des fortes concentrations. Dans les sites de stockage, même si des pollutions ponctuelles peuvent parfois expliquer des concentrations très élevées de molécules, c'est plus souvent la percolation en continu du lixiviat sur l'argile qui permettra d'atteindre des quantités élevées de polluants sur l'argile.

La légère acidité des lixiviats peut d'ailleurs favoriser la présence de la forme protonée de certaines molécules. Certains polluants (principalement les acides) provoquent une destruction de la barrière par des effets de dissolution. Celle-ci reste cependant modérée, mais la présence d'hydronium et de cations issus des couches détruites peut amener à des échanges, et de même à un relargage de l'ammonium au profit de ces ions.

L'ensemble des valeurs de perméabilité mesurées restent admissibles vis-à-vis de la loi qui impose une conductivité hydraulique inférieure à  $10^{-9}$  m/s. Mais nous nous situons dans cette étude dans le cas idéal d'une barrière totalement composée de smectite. Nous savons que la réalité est bien différente et que les bentonites utilisées sont également composées d'autres argiles (type kaolinite) et même parfois de limons ou de sable. Or c'est la perméabilité globale de la barrière qui doit être envisagée, et non seulement de la phase smectitique. Lorsque cette dernière se rapproche de cette valeur de  $10^{-9}$  m/s suite aux modifications subies par l'argile, il est fort probable que la conductivité hydraulique moyenne de la bentonite utilisée dans les sites de stockage devienne supérieure à la norme.



Enfin, l'utilisation de bentonite fortement broyée n'est pas à préconiser. En effet, même si la taille des agrégats doit rester modérée, la dissolution d'agrégats trop petits est favorisée. De plus la formation éventuelle de phase amorphe en parallèle du broyage peut diminuer les capacités d'échange et donc de rétention de molécules.

### VIII.3. Perspectives

Les perspectives de cette étude sont nombreuses. Après ce travail sur des molécules organiques à courtes chaînes, il serait intéressant d'étendre l'étude à des molécules plus longues pour conclure sur le comportement de l'argile ammoniée vis-à-vis de différents types de molécules. Pour mieux comprendre ou confirmer les modes de fixation envisagés, notamment avec l'acide oxalique ou l'aniline, des analyses RMN du carbone doivent être notamment envisagées.

Comme nous avons pu le voir, le lixiviat est composé d'une grande quantité de molécules et les polluants coexistent. Une perspective de ce travail plus proche de la réalité pourrait être d'étudier la simultanéité des différents phénomènes de sorption, en envisageant :

- la concurrence entre les différents cations : des échanges avec une solution composée d'ions ammonium, sodium et calcium dans les proportions de ceux des lixiviats sont envisagés (en batch et en oedomètre).
- la concurrence entre différentes molécules ou entre des molécules organiques et des métaux lourds par exemple.
- la cinétique des différents types de sorption, en essayant de prédire par exemple la cinétique des échanges cationiques par rapport à l'adsorption et l'intercalation de molécules. Les expériences réalisées avec l'aniline font penser à une simultanéité des phénomènes, mais des études approfondies devraient être envisagées. L'idée pourrait être de se rapprocher au mieux du système complexe que forme le système lixiviat-bentonite naturelle.

Afin de simuler au mieux la réalité des sites de stockage, il serait intéressant de coupler les observations microscopiques (diffraction des rayons X, infrarouge, etc...) aux observations macroscopiques de l'oedométrie. Dans cette perspective, différents projets sont en place au laboratoire. Une thèse va notamment débiter sur l'aspect dynamique des interactions argiles-polluants.

## **BIBLIOGRAPHIE**



Adams J.M. and Jefferson D.A. (1976) The crystal structure of a dickite : formamide intercalate  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{HCONH}_2$ . *Acta Crystallogr.* **B32**, 1180-1183.

Adams J.M., Reid P.I., Thomas J.M. and Walters M.J. (1976) On the hydrogen positions in a kaolinite/formamide intercalate. *Clays and Clay Minerals*, **24**, 267-269.

ADEME (1995) Les micro-polluants organiques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines. Editions ADEME, Angers. 224pp.

ADEME (2007) Les déchets en chiffres. Editions ADEME, Angers. 14 pp.

Ait Saadi L. (2003) Méthodologie de contrôle de l'homogénéité et de la perméabilité des barrières argileuses. Thèse de l'INSA, Lyon. 302 pp.

Akalin E. and Akyüz S. (1999) Force field and IR intensity calculations of aniline and transition metal(II) aniline complexes. *Journal of Molecular Structure*, **482-483**, 175-181.

Alawaji H.A. (1999) Swell and compressibility characteristics of sand-bentonite mixtures inundated with liquids. *Applied Clay Science*, **15**, 411-430.

Ammann L., Bergaya F. and Lagaly G. (2005) Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited. *Clay Minerals*, **40**, 441-453.

Annabi-Bergaya F., Cruz M.I., Gatinéau L. and Fripiat J.J. (1979) Adsorption of alcohols by smectites : I. Distinction between internal and external surfaces. *Clay Minerals*, **14**, 249-257.

Annabi-Bergaya F., Cruz M.I., Gatinéau L. and Fripiat J.J. (1980a) Adsorption of alcohols by smectites : II. Role of the exchangeable cations. *Clay Minerals*, **15**, 219-223.

Annabi-Bergaya F., Cruz M.I., Gatinéau L. and Fripiat J.J. (1980b) Adsorption of alcohols by smectites : III. Nature of the bonds. *Clay Minerals*, **15**, 224-237.

Annabi-Bergaya F., Cruz M.I., Gatinéau L. and Fripiat J.J. (1981) Adsorption of alcohols by smectites : IV. Models. *Clay Minerals*, **16**, 115-122.

Aranda P. and Ruiz-Hitzky E. (1999) Poly(ethylene oxide)/ $\text{NH}_4^+$ -smectite nanocomposites. *Applied Clay Science*. **15**, 119-135.

Bailey S.W. (1980) Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee, *Clays and Clay Minerals*, **28**, 73-78.

Balek V., Malek Z., Ehrlicher U., Gyoryova K., Matuschek G. and Yariv S. (2002) Emanation thermal analysis of TIXOTON (activated bentonite) treated with organic compounds. *Applied Clay Science*, **21**, 295-302.

Belevi H. and Baccini P (1989) Long-term behaviour of municipal solid waste landfills. *Waste Management & Research*, **7**, 43-56.

Ben Brahim J. (1985) Contribution à l'étude des systèmes eau-argile par diffraction des rayons X. Structure des couches insérées et mode d'empilement des feuillets dans les hydrates homogènes à une ou deux couches d'eau de la beidellite Na. Thèse de l'Université d'Orléans.

Ben Brahim J., Armagan N., Besson G. and Tchoubar C. (1986) Méthode diffractométrique de caractérisation des états d'hydratation des smectites. Stabilité relative des couches d'eau insérées. *Clay Minerals*, **21**, 111-124.

Ben Rhaïem H., Tessier D. and Pons C.H. (1986) Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation, Part I Cas des montmorillonites calciques. *Clay Minerals*, **21**, 9-29.

Benson S.W. and King J.W.Jr (1965) Electrostatic aspects of physical adsorption : implications for molecular sieves and gaseous anesthesia. *Science*, **150**, 1710-1713.

Bérend I. (1991) Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0,95. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France. 308 pp.

Berend I., Cases J.M., François M., Uriot J.P., Michot L., Masion A. and Thomas F. (1995) Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonites: 2-The  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  and  $\text{Cs}^+$ -exchanged forms. *Clays and Clay Minerals*, **43**, 324-336.

Bergaya F. and Vayer M. (1997) CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Sciences*, **12**, 275-280.

Berger A., Loewenstein A. and Meiboom M. (1959) Nuclear magnetic resonance study of protolysis and ionization of N-methylacetamide. *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 62-67.

Besq A. (2000) Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil, Thèse de l'Université de Poitiers. 224 pp.

Besson G. (1980) Structures des smectites dioctaédriques. Paramètres conditionnant les fautes d'empilement des feuillets, Thèse de l'Université d'Orléans.

Bihannic, I. (1998) Structure et microtexture du gonflement cristallin de la montmorillonite, Thèse de l'Université d'Orléans, 175 pp.

Bishop J. L., Banin A., Mancinelli R. L. and Klovstad M. R. (2002) Detection of soluble and fixed  $\text{NH}_4^+$  in clay minerals by DTA and IR reflectance spectroscopy: a potential tool for planetary surface exploration. *Planetary and Space Science*, **50**, 11-19.

Bissada K.K., Johns W.D. and Cheng F.S. (1967) Cation-dipole interactions in clay organic complexes. *Clay Minerals*, **7**, 155-166.

Bleam W.F. (1990) The nature of cation-substitution sites in phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, **38**, 527-536.

- Boeck, E.S., Coveney, P.V. and Skipper, N.T. (1995) Monte Carlo molecular modeling studies of hydrated Li-, Na-, and K-smectites: understanding the role of potassium as a clay swelling inhibitor. *Journal of American Chemical Society*, **117**, 12608-12617.
- Bordier C. (1994) Drainage des centres de stockage de déchets; aspects hydrauliques et colmatage du système drainant. Mémoire CEMAGREF-ENGEE-ULP. 126 pp.
- Boyd S.A., Shaobai S., Lee J.F. and Morltand M.M. (1988) Pentachlorophenol sorption by organo-clays. *Clays and Clay Minerals*, **36**, 125-130.
- Bradley W.F., Grim R.E., Clark G.F. (1937) A study of the behaviour of montmorillonite on wetting. *Z. Kristallogr. Kristallgeom.*, **97**, 216-222.
- Bradley W.F. (1945) Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids. *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 975-981.
- Brindley G. W. and Moll W. F. (1965) Complexes of natural and synthetic Ca-montmorillonites with fatty acids (clay organic studies-IX). *American Mineralogist*, **50**.
- Brindley G.W. (1966) Discussions and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, **14**, 27-34.
- Buss S.R., Herbert A.W., Morgan P., Thornton S.F. and Smith J.W.N. (2004) A review of ammonium attenuation in soil and groundwater. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, **37**, 347-359.

## C

- Cabaniss S. E., Leenheer J.A. and McVey I.F. (1998) Aqueous infrared carboxylate absorbances : aliphatic di-acids. *Spectrochimica acta. Part A : Molecular and biomolecular spectroscopy*, **54**, 449-458.
- Cabbar C., Doğu G., Doğu T. and McCoy B.J. (1996) Single-pellet dynamics for the soil organic matter effect on dichloromethane sorption. *AIChE Journal*, **42**, 2090-2093.
- Cabbar H.C., Varol N. and McCoy B.J. (1998) Sorption and diffusion of chlorinated methanes in moist clay. *AIChE Journal*, **44**, 1351-1355.
- Cabeza A., Urtiaga A., Rivero M.-J. and Ortiz I. (2007) Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, **144**, 715-719.
- Caillère S., Hénin S. and Rautureau M. (1982) Minéralogie des argiles : Tome I. Structure et propriétés physico-chimiques. Masson, Paris, 184 pp.
- Calvet R. and Prost R (1971) Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays. *Clays and Clay Minerals*, **19**, 175-186.
- Calvet R. (1972) Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs. Thèse de l'Université Paris VI.

- Causserand C., Jover K., Aimar P. and Meireles M. (1997) Modification of clay cake permeability by adsorption of protein. *Journal of Membrane Science*, **137**, 31-44.
- Chapman D.C. (1913) A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philosophical Magazine*, **25**, 475-481.
- Chen, S., Sun D. and Chung J.-S. (2007) Simultaneous removal of COD and ammonium from landfill using an anaerobic–aerobic moving-bed biofilm reactor system. *Waste Management*, **28**, 339-348.
- Cheung K.C., Chu L.M. et Wong M.H. 1997. Ammonia stripping as a pre-treatment for landfill leachate. *Water Air Soil Pollut.*, **94**, 209-221.
- Chin P.-K.F. and Mills G.L. (1991) Kinetics and mechanisms of kaolinite dissolution: effects of organic ligands. *Chem. Geol.*, **90**, 307–317.
- Chipera S. J. and Bish D. L. (2001) Baseline studies of the clay minerals society source clays: powder X-ray diffraction analyses. *Clays and Clay Minerals*, **49**, 398-409.
- Chourabi B. and Fripiat J. J. (1981) Determination of tetrahedral substitutions and interlayer surface heterogeneity from vibrational spectra of ammonium in smectites. *Clays and Clay Minerals*, **29**, 260-268.
- Christensen T.H. and Kjeldsen P. (1989) A method for determination of cadmium species in solid waste leachates. *Water Research*, **23**, 81-84.
- Christensen T.H., Kjeldsen P., Albrechtsen H.J., Bjerg P.L. and Holm P.E. (1994) Attenuation in landfill leachate pollutants in aquifers. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **24**, 119-202.
- Christensen T. H., Kjeldsen P., Bjerg P. L., Jensen D. L., Christensen J. B., Baun A., Albrechtsen H.-J. and Heron G. (2001) Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied geochemistry*, **16**, 659-718.
- Christidis G.E., Makri P. and Perdikatsis V. (2004) Influence of grinding on the structure and colour properties of talc, bentonite and calcite white fillers. *Clay Minerals*, **39**, 163-175.
- Christidis G.E., Dellisanti I., Valdre G. and Makri P. (2005) Structural modifications of smectites mechanically deformed under controlled conditions. *Clay Minerals*, **40**, 511-522.
- Churchman G.J., Whitton J.S., Claridge G.G.C., Theng B.K.G. (1984) Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, **32**, 241-248.
- Čičel V. and Kranz G. (1981) Mechanism of montmorillonite structure degradation by percussive grinding. *Clay Minerals*, **16**, 151-162.
- Clément B., Janssen, C.R., Le Dû-Delepierre, A. (1997) Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates. *Chemosphere*, **35**, 2783–2796.

Cloos P., Moreale A., Boers C. and Badot C. (1979) Adsorption and oxidation of aniline and p-chloroaniline by montmorillonite. *Clay Minerals*, **14**, 307-321.

Coleman N. T. and Craig D. (1961) The spontaneous alteration of hydrogen clay. *Soil Science*, **91**, 14-18.

Coméaga L. (1997) Dispositifs d'étanchéité par géosynthétiques bentonitiques dans les centres de stockage de déchets. Thèse de l'Université de Lyon. France. 297 pp.

Cornejo J. and Celis R. (2008) Remediation of contaminated soils and water with organic chemicals by means of natural, anionic and organic clays. *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on The Fate of Persistent Organic Pollutants in the Environment*, Istanbul, Turkey, 25-27 April 2007, 355-368.

Coulon H. (1987) Propriétés physico-chimiques de sédiments argileux français : contribution au stockage de déchets radioactifs. Thèse de l'Université des sciences et techniques de Lille Flandres-Artois, France.

Cowan C.T. and White D. (1960) Adsorption by organo-clay complexes. *Clays and Clay Minerals*, **9**, 459-467.

Cuthbertson A.J.S. and Ervine D.A. (2007) Experimental study of fine sand particle settling in turbulent open channel flows over rough porous beds. *Journal of hydraulic engineering-asce*, **133**, 905-916.

## D

Daniel D.E., Shan H.Y. and Anderson J.D. (1993) Effects of partial wetting on the performance of the bentonite component of a geosynthetic clay liner. *Geosynthetic'93. IFAI. St. Paul. MN*, **3**, 1482-1496.

Davis L. E., Turner R. and Whittig L.D. (1962) Some studies of the autotransformation of H-bentonite to Al-bentonite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **22**, 281-285.

de la Calle C., Suquet H. and Pons C.H. (1988) Stacking order in a 14.30 Å Mg-vermiculite. *Clays and Clay Minerals*, **36**, 481-490.

Dellisanti F. and Valdré G. (2005) Study of structural properties of ion treated and mechanically deformed commercial bentonite. *Applied Clay Science*, **28**, 233-244.

Dellisanti F., Minguzzi V. and Valdré G. (2006) Thermal and structural properties of Ca-rich montmorillonite mechanically deformed by compaction and shear. *Applied Clay Science*, **31**, 283-289.

Delville A. (1992) Structure of liquids at a solid interface: an application to the swelling of clay by water. *Langmuir*, **8**, 1796-1805.

Deng Y., Dixon J.B., Norman White G., Loeppeert R.H. and Juo A.S.R. (2006) Bonding between polyacrylamide. *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, **281**, 82-91.



Dentel S.K., Bottero J.Y., Khatib K., Demougeot H., Duguet J.P. and Anselme C. (1995) Sorption of tannic acid, phenol and 2,4,5-trichlorophenol on organoclays. *Water Research*, **29**, 1273-1280.

Derjaguin, B. V., and Landau L. (1941) Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Phys. Chim. URSS*, **14**, 633-662.

Diaz Pinthier M. (1999) Etude des interactions cations compensateurs/feuilletés dans les argiles : contribution à la connaissance des mécanismes de rétention sélective ». Thèse de l'Université d'Orléans.

Dixon, D.A., Gray, M.N. and Graham, J. (1996) Swelling and hydraulic properties of bentonites from Japan, Canada and USA. *Proceedings of the second International Congress on Environmental Geotechnics*, Osaka, Japan, 5-8 November 1996, 43-48.

Dockhorn T., Chang L. and Ditchl N. (1997) Removal of nitrogen from landfill leachate by using SBR-Technology. *Proceedings Sardinia '95, 6<sup>th</sup> International Landfill Symposium*. Cagliari, Italy: CISA, 305-314.

Domenico P.A. and Schwartz F.W. (1998) *Physical and Chemical Hydrogeology 2<sup>nd</sup>*. Wiley, New York.

Doner H.E. and Mortland M.M. (1969a) Intermolecular interaction in montmorillonites: NH-CO systems. *Clays and Clay Minerals*, **17**, 265-270.

Doner H.E. and Mortland M.M. (1969b) Benzene complexes with copper(II)montmorillonite. *Science*, **166**, 1406-1407.

Dowdy R.H. and Mortland M.M. (1967) Alcohol-water interactions on montmorillonite surfaces. *Clays and Clay Minerals*, **15**, 259-271.

Dubé J.-P., Roy C. et Rouleau S. (1996) Les épandages souterrains et les filtres intermittents dans les installations septiques communautaires. *SQAE, MEF et EAT environnement inc.*

## E

Eeckman J. P. and Laudelout H. (1961) Chemical stability of hydrogen-montmorillonite suspensions. *Kolloid Zeit.*, **178**, 99-107.

Egloffstein T.A. (2001) Natural bentonites-influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs. *Geotextiles and Geomembranes*, **19**, 427-444.

Ehrig E.J. (1990) Leachate Quality. In: Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R. (eds). *Sanitary Landfilling: Process, and Technology and Environmental Impact*. London, UK: Academic Press, 213-230.

El Mekki M. (2006) Etude de l'évolution du réseau poreux d'un matériau argileux infiltré par un polluant métallique : expérimentation, caractérisation, modélisation. Rapport stage de recherche Université d'Orléans. 39 pp.

Environment Agency (1996) Evaluation of the extent and character of groundwater pollution from point sources in England and Wales. Environment Agency, Bristol.

Ernst W.R., Henningar P., Doe K., Wade S. and Julien G. (1994) Characterization of the chemical constituents and toxicity to aquatic organisms of a municipal landfill leachate. *Water Pollut. Res. J. Canada*. **29**, 89–101.

Essington M.E. (1994) Adsorption of aniline and toluidines on montmorillonite. *Soil Science*, **158**, 181-188.

Evans, J.C. (1954) Infrared spectrum and thermodynamic functions of formamide. *J. Chem. Phys.*, **22**, 1228-1234.

---

## **F**

Faisandier K. (1997) Analyse multi-échelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X. Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement. Thèse de l'Université d'Orléans.

Farmer, V. C. and Mortland, M. M. (1966) An infrared study of the co-ordination of pyridine and water to exchangeable cations in montmorillonite and saponite. *J. Chem. Soc.*, **A**, 344-351.

Farmer V.C. (1971) Characterization of adsorption bonds in clays by infrared spectroscopy. *Soil Science*, **112**, 62-68.

Ferrage E. (2004) Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 00l de diffraction des rayons X. Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilité du site Meuse-Haute Marne. Thèse de l'Université Joseph Fournier - Grenoble I, France. 326 pp.

Ferrage E., Tournassat C., Rinnert E. and Lanson B. (2005) Influence of pH on the interlayer cationic composition and hydration state of Ca-montmorillonite: Analytical chemistry, chemical modelling and XRD profile modelling study. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, **69**, 2797-2812.

Fenn D.B. and Mortland M.M. (1972) Interlamellar metal complexes on layer silicates. II. Phenol complexes in smectites. *In Proc. Int. Clay Conf.*, Madrid. 591-603.

Filipović-Petrović L., Kostić-Gvozdenović L and Erić-Antonić S. (2002) The effects of the fine grinding on the physicochemical properties and thermal behaviour of bentonite clay. *J. Serb. Chem. Soc.*, **67**, 753-760.

Flyhammar P. (1998) Use of sequential extraction on anaerobically degraded municipal solid waste. *Sci. Tot Environ*. **212**, 203-215.

Fripiat J.J., Jelli A., Poncelet G. and André J. (1965) Thermodynamic properties of adsorbed water molecules and electrical conduction in Montmorillonites and Silicas. *The Journal of Physical Chemistry*, **69**, 2185-2197.

Fripiat J., Cases J., François M. and Letellier M. (1982) Thermodynamic and microdynamic behaviour of water in clay suspensions and gels. *Journal of Colloid and Interface Science*, **89**, 378-400.

Frost R.L., Lack D.A., Paroz G.N. and Tran T.H.T. (1999) New techniques for studying the intercalation of kaolinites from Georgia with formamide. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 297-303.

## G

Gaboriau H. (1991) Interstratifiés smectite-kaolinite de l'Eure. Relation entre la structure, la texture et les propriétés en fonderie. Thèse de l'Université d'Orléans. 273 pp.

Gade, B., Layh, M., Westermann, H., Amsoneit, N. 1996. Determination of organic parameters in waste and leachate from the hazardous waste landfill of Raindorf, Germany. *Waste Management & Research*, **14**, 553-569.

Gál A., Vyn T.J., Michéli E., Kladvko E.J. and McFee W.W. (2007) Soil carbon and nitrogen accumulation with long-term no-till versus moldboard plowing overestimated with tilled-zone sampling depths. *Soil and Tillage Research*, **96**, 42-51.

Ganeshsrinivas E., Sathyanarayana D.N., Machida K and Miwa Y. (1997) Simulation of infrared spectra of formamide by the extended molecular mechanics method. *Journal of Molecular Structure*, **403**, 153-162.

Ganigué R., Lopez H., Balaguer M.D. and Colprim J. (2007) Partial ammonium oxidation to nitrite of high ammonium content urban landfill leachates. *Water Research*. **41**, 3317-3326.

Gaucher E.C., Guyonnet D et Cazaux D. (2006) Confinement des déchets : les apports de la géochimie pour la compréhension des barrières argileuses. *Environnement et Techniques*, **256**, 29-33.

German W.L. and Hardling D.A. (1969) The adsorption of aliphatic alcohols by montmorillonite and kaolinite. *Clay Minerals*, **8**, 213-227.

Gettinby J.H. (1996) The composition of leachate from landfilled refuse. *Proc. Instn. Civ. Engrs. Mun. Engr.*, **115**, 47-59.

Giese R.F. and van Oss (2002) Organophilicity and hydrophobicity of organo-clays. In: *Organo-Clay Complexes and Interactions*. Marcel Dekker New York. 688 pp.

Glaeser R. (1953) Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables. Thèse de doctorat d'état de Université Paris VI.

Glaeser R., Mantin I. et Mering J. (1960) Etudes sur l'acidité de la montmorillonite. *International Geological Congress*, XXI Session, 28-34.

Glaeser R. and Mering J., (1968) Domaines d'hydratation homogène des smectites. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences, Paris*, **267**, 463-466.

Goebel M.-O., Bachmann J., Woche S.K. and Fischer W.R. (2005) Soil wettability, aggregate stability, and the decomposition of soil organic matter. *Geoderma*, **128**, 80-93.

Gouy M. (1910) Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un electrolyte. *J. Phys.*, **9**, 457-468.

Greene-Kelly R. (1955) Sorption of aromatic organic compounds by montmorillonite. Part 2. Packing studies with pyridine. *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 412-425.

Greenland D.J. (1963) Adsorption of polyvinyl alcohols by montmorillonite. *J. Colloid. Sci.*, **18**, 647-663.

Greenwood M.H., Sims R.C., McLean J.E., Doucette W.J. and Kuhn J. (2007) Sorption of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) and *tert*-butyl alcohol (TBA) to hyporheic zone soils. *Soil and Sediment Contamination*, **16**, 423-431.

Guggenheim S. and Martin R.T. (1995) Definition of Clay and Clay Mineral : Joint report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. *Clays and Clay Minerals*, **43**, 255-256.

Guimarães J.L., Jorge da Cunha C. and Wypych F. (1999) Intercalation of hexylamine into hydrated kaolinite phenylphosphonate. *Journal of Colloid and Interface Science*, **218**, 211-216.

Güven N. and Pollastro R. M. (1992) Clay-water interface and its rheological implications, vol. 4. CMS Workshop Lectures. The Clay Minerals Society. Boulder, Colorado, USA.

Guyonnet D., Gaucher E.C., Gaboriau H., Pons C.-H., Clinard C., Norotte V. and Didier G. (2005) Geosynthetic Clay Liner Interaction with Leachate : Correlation between Permeability, Microstructure, and Surface Chemistry. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, **131**, 740-749.

---

## **H**

Hantzsche N.N., Neikirk W.T. and Wistrom T.V. (1981) Soil Textural Analysis for On-site Sewage Disposal Evaluation. *ASAE*, 51-60.

Harmsen J. (1983) Identification of organic compound in leachate from a waste tip. *Water Research*, **17**, 669-705.

Heller L. and Yariv S. (1970) Anilinium-montmorillonite and the formation of ammonium/amine associations. *Israel Journal of Chemistry*, **8**, 391-397.

Heller-Kallai L. and Yariv S. (1981) Swelling of montmorillonite containing coordination complexes of amines with transition metal cations. *Journal of Colloid and Interface Science*, **79**, 479-485.

Hendricks S.B., Nelson R.A. and Alexander L.T. (1940) Hydration Mechanism of the Clay Mineral Montmorillonite saturated with various cations. *Journal of American Chemical Society*, **62**, 1457-1464.

Hinedi Z.R., Johnston C.T. and Erickson C. (1993) Chemisorption of benzene on Cu-montmorillonite as characterized by FTIR and <sup>13</sup>C MAS NMR. *Clays and Clay Minerals*, **1**, 87-94.

Hoffman R.W. and Brindley G.W. (1960) Adsorption of non-ionic aliphatic molecules from aqueous solutions on montmorillonite. Clay-organic studies-II. *Geochimica & Cosmochimica Acta*. **20**, 15-29.

Horan N.J., Gohar H. and Hill B. (1997) Application of a granular activated carbon-biological fluidised bed for the treatment of landfill leachates containing high concentrations of ammonia. *Water Sci. Technol.*, **36**, 369-375.

Huang W. H. and Keller W. D. (1971) Dissolution of clay minerals in dilute organic acids at room temperature. *American Mineralogist*, **56**, 1082-1095.

Huheey J.E., Keiter E.A. and Keiter R.L. (1998) Chimie Inorganique, De Boeck Université.

---

## J

Janek M. and Komadel P. (1993) Autotransformation of H-smectites in aqueous solutions. Effect of octahedral iron content. *Geol. Carph. Ser. Clays*, **44**, 59-64.

Jaynes W.F. and Vance G.F. (1999) Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) compounds by hectorite clays exchanged with aromatic organic cations. *Clay and Clays Minerals*. **47**, 358-365.

Jégo S. (2007) Comportement de l'or dans les magmas calco-alcalins - Approche expérimentale et géochimique sur le magmatisme adakitique de Nord-Luzon (Philippines). Thèse de l'Université d'Orléans. 425 pp.

Jensen D.L. and Christensen T.H. (1999) Colloidal and dissolved metals in leachates from four danish landfills. *Water Research*, **33**, 2139-2147.

Joussein E., Petit S. and Delvaux B. (2007) Behavior of halloysite clay under formamide treatment. *Applied Clay Science*, **35**, 17-24.

Jullien A. et Lecomte P. (2000) Dispositif perméamétrique à injecteur à pression contrôlée séparée. Brevet Français N°00/07820.

Jullien A., Proust Ch., Le Forestier L. and Baillif P. (2002) Hydro-chemio-mechanical coupling effects on permeability and swelling behaviour of Ca smectite soaked by Cu solutions. *Applied Clay Science*, **21**, 143-153.

Jullien M., Raynal J., Kohler E. and Bildstein O. (2005) Physicochemical reactivity in clay rich materials: tools for safety assessment. *Oil and Gas Science and Technology*, **60**, 107-120.

Jupsin H., Praet E. and Vassel J.L. (2002) Caractérisation des lixiviats de CET et modélisation de leur évolution. *Proceeding of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management*. 884-896.

---

## **K**

Kahn A.J. (1958) The flocculation of sodium montmorillonite by electrolytes. *Journal of Colloid Science*, **13**, 51-60.

Kehres A. (1983) Isothermes de déshydratation des Argiles : énergies d'hydratation - Diagramme de pores - Surfaces internes et externes. Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, France.

Khaorapapong N., Kuroda K., Hashizume H. and Ogawa M. (2001) Solid-state intercalation of 4,4'-bipyridine and 1,2-di(4-pyridine)ethylene into the interlayer spaces of Co(II)-, Ni(II)- and Cu(II)-montmorillonites. *Applied Clay Science*, **19**, 69-76.

Khaorapapong N., Kuroda K. and Ogawa M. (2002) Intercalation of 8-hydroxyquinoline into Al-smectites by solid-solid reactions. *Clays and Clay Minerals*, **50**, 428-434.

Kjeldsen, P. and Christophersen, M. (1999) Composition of leachate from old landfills in Denmark. In: *Proceedings of the Sardinia '99, Seventh International Landfill Symposium*, Italy, II, pp. 105-112.

Kjeldsen P., Barlaz M. A., Rooker A. P., Baun A., Ledin A. and Christensen. (2002) Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate : A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **32**, 297-336.

Kodama H., Kotlyar L. S. and Ripmeester J. A. (1989) Quantification of crystalline and noncrystalline material in ground kaolinite by X-ray powder diffraction, infrared, solid-state nuclear magnetic resonance and chemical-dissolution analyses. *Clays and Clay Minerals*, **37**, 364-370.

Koeing A. and Liu L.H. (1997) Autotrophic denitrification of nitrified landfill leachate in sulphur packed bed reactor. *Proceedings Sardinia '95, 6<sup>th</sup> International Landfill Symposium*. Cagliari, Italy: CISA, 283-292.

Koh S.-M. and Dixon J.B. (2001) Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. *Applied Clay Science*, **18**, 111-122.

Komar P.D. and Reimers C.E. (1978) Grain shape effects on settling rates. *Journal of geology*, **86**, 193-209.

Koster van Groos A.F. and Guggenheim S. (1987) Dehydroxylation of a Ca- and Mg-exchanged montmorillonite (SWy-1) at elevated pressures. *American Mineralogist*, **72**, 292-298.

Krishna Mohan K., Reed M.G. and Scott Fogler H. (1999) Formation damage in smectitic sandstones by high ionic strength brines. *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.*, **154**, 249-257.

Kristof E., Juhasz A. Z., and Vassanyi I. (1993) The effect of mechanical treatment on the crystal structure and thermal behavior of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, **41**, 608-612.

Kromann A., Ludvigsen L. and Christensen T.H. (1995) Degradability of chlorinated organic compounds in landfills. *Proceedings Sardinia 95, 6<sup>th</sup> Intern. Landfill Symposium, Italy*, 135-142.

Kruempelbeck I. and Ehrig H.-J. (1999) Long-term behaviour of municipal solid waste landfills in Germany. In: *Proceeding Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium*. Eds Christensen T.H. et al.. Cagliari, Italy, 4-8 October, **I**, 27-36.

Krug M.N. and Ham R.K. (1997) Analysis of long-term leachate characteristics. *Sardinia 95, 6<sup>th</sup> Intern. Landfill Symposium, Italy*, 117-131.

Kruse K. (1994) Langfristiges emissionsgeschehen von siedlungsabfalldeponien. In: *Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der TU Braunschweig*, Heft 54.

Kubicki J. D., Schroeter L. M., Itoh M. J., Nguyen B. N. and Apitz S. E. (1999) Attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy of carboxylic acids adsorbed onto mineral surfaces. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, **63**, 2709-2725.

Kurniawan T.A., Lo W.H. and Chan G.Y.S. (2006) Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *J. Hazard. Mater.*, **129**, 80-100.

**L**

La Iglesia A. (1985) Grinding effects on crystallinity and standard free energy of kaolinite. *Mineralogica Petrographica Acta*, **29A**, 429-430.

Lagaly G. (1981) Characterization of clays by organic compounds. *Clay Minerals*, **16**, 1-21.

Lagaly G. and Fahn R. (1983) Ton und Tonminerale. In : *Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry*, 4th ed, Verlag Chemie, Weinheim, **23**, 311-326.

Lagaly G., Ogawa M. and Dékány I. (2006) Clay mineral organic interactions. In: *Handbook of clay science* (Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G.). Elsevier, Amsterdam. 309-378.

Lagier T. (2000) Etude de macromolécules de lixiviat : caractérisation et comportement vis-à-vis des métaux. Thèse de l'Université de Poitiers. 189 pp.

Laird D.A. (1996) Model for crystalline swelling of 2:1 phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, **44**, 553-559.

Laird, D.A. (1999) Layer charge influences on the hydration of expandable 2:1 phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 630-636.

Laird D.A. (2006) Influence of layer charge on swelling of smectites. *Applied Clay Science*, **34**, 74-87.

Laitinen N., Luonsi A. and Vilen J. (2006) Landfill leachate treatment with sequencing batch reactor and membrane bioreactor. *Desalination*, **191**, 86-91.

Laudelout H. and Eeckman J. P. (1958) Chemical stability of clay suspensions treated with hydrogen ions. *Intern. Soc. Soil Sci. Trans II and IV Comm.*, 193-199.

Le Pluart L. (2002) Nanocomposites epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de l'INSA de Lyon. 252 pp.

Leal-Bautista R.M. and Lenczewski M.E. (2002) Sorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) in clay-rich materials. Denver Annual Meeting – Environmental Geoscience. Poster.

Ledoux R.L. and White J.L. (1966) Infrared studies of hydrogen bonding between kaolinite surfaces and intercalated potassium acetate, hydrazine, formamide and urea. *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 127-152.

Lee J.-F., Mortland M.M., Chiou C.T., Kile D.E. and Boyd S.A. (1990) Adsorption of benzene, toluene, and xylene by two tetramethylammonium-smectites having different charge densities. *Clays and Clay Minerals*, **38**, 113-120.

Leikam K. and Stegmann R. (1996) Stellenwert der mechanischbiologischen Restabfallvorbehandlung. *Abfallwirtschafts Journal*, **9**, 39-44.

Li, H., Wei S., Qing C. and Yang J., (2003) Discussion on the position of the shear plane. *J. Colloid and Interface Science*, **258**, 40-44.

Lin L. (1998) Effect of wet-dry cycling on swelling and hydraulic conductivity of geosynthetic clay liners. MS Thesis. University of Wisconsin-Madison, USA.

Lin-vien D., Colthup N. B., Fateley W. G. and Grasselli J. G. (1991) The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. Academic Press.

Lo I. M.-C. (1996) Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills. *Environment International*, **22**, 433-442.

Luckham P.F. and Rossi S. (1999) The colloid and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, **82**, 43-92.

Luh M.D. and Baker R.A. (1970) Vapor-phase sorption of phenol on selected clays. *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 539-547.

**M**

Mackenzie R. C. (1965) Nomenclature Sub-Committee of AIPEA. *Clay Minerals*, **6**, 123-126.



Madchen F.T. and Nuesch R. (1995) Characteristics and sealing effect of bentonite. In : Geosynthetic Clay Liners. *Proceedings of an International Symposium Nurnberg*. Allemagne. Rotterdam, Balkema, 31-50.

Madejová J., Komadel P. and Cicel B. (1994) Infrared study of octahedral site populations in smectites. *Clay Minerals*, **29**, 319-326.

Madejová J. and Komadel, P. (2001.) Baseline studies of the clay minerals source clays: infrared methods. *Clays and Clay Minerals*, **49**, 410–432

Mantin I. (1969) Mesure des capacités d'échange par l'éthylène diamine et les ions complexes de l'éthylène diamine. C.R. Acad. Sci. Paris, 269, 815–818.

Marchand C., Lallier-Vergès E. and Baltzer F. (2003) The composition of sedimentary organic matter in relation to the dynamic features of a mangrove-fringed coast in French Guiana. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **56**, 119-130.

Marchand C., Lallier-Vergès E., Baltzer F., Albéric P., Cossa D. and Baillif P. (2006) Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana. *Marine Chemistry*, **98**, 1-17

Malfoy C. (2003) Influence du cation échangeable et des hétérogénéités minérales sur le comportement rhéologique de suspensions de smectite. Thèse de doctorat, Université de Poitiers.

Marry V. (2002) Modélisation microscopique de la structure et de la dynamique de l'eau et des ions dans les argiles de stockage de type montmorillonite. Thèse de l'Université Paris VI.

McBride M.B. (1994) Environmental Chemistry of Soils. Oxford University Press. 393 pp.

McNaughton D., Evans C.J., Lane S. and Nielsen C.J. (1999) The high-resolution FTIR far-infrared spectrum of formamide. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **193**, 104-117.

Meier L. P. and Kahr G. (1999) Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 386-388.

Méring J. (1946) On the hydration of montmorillonite. *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 205-219.

Méring J. et Glaeser R. (1954) Sur le rôle de la valence des cations échangeables dans la montmorillonite. *Bull. Soc. Franç. Min. Crist.*, **77**, 519-530.

Mermut A.R. et. Cano A.F (2001) Baseline studies of the clay minerals source clays: chemical analyses of major elements. *Clays and Clay Minerals*, **49**, 381–386

Metz V., Amram K. and Ganor J. (2005) Stoichiometry of smectite dissolution reaction. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, **69**, 1755-1772.

Miller R. J. (1965) Mechanisms for hydrogen to aluminium transformations in clays. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **29**, 36-39.

Millot N. 1986. Les lixiviats de décharges contrôlées. Caractérisation analytique et études des filières de traitement. Thèse de doctorat, INSA Lyon.

Mingelgrin U., Kliger L., Gal M., and Saltzmann S. (1978) The effect of grinding on the structure and behavior of bentonites. *Clays and Clay Minerals*, **26**, 299-307.

Montes-Hernandez G. (2002) Etude expérimentale de la sorption de l'eau et du gonflement des argiles par microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) et l'analyse digitale d'images, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg. 151 pp.

Montes-Hernandez G., Duplay J., Martinez L., and Mendoza C. (2003) Swelling-shrinkage kinetics of MX80 bentonite. *Applied Clay Science*, **22**, 279-293.

Mooney R.W., Keenan A.G. and Wood L.A. (1952) Adsorption of water vapour by montmorillonite I. Heat of desorption and application of BET theory. *Journal of the American Chemical society*, **74**, 1367-1371.

Mortland M.M., Fripiat J.J., Chaussidon J. and Uytterhoeven J. (1963). Interaction between ammonia and the expanding lattices of montmorillonite and vermiculite. *Journal of Physical Chemistry*, **67**, 248-258.

Mortland M.M. (1970) Clay organic complexes and interactions. *Adv. Agronomy*, **22**, 75-117.

Mortland M.M. (1986) Mechanisms of adsorption of nonhumic organic species by clays, in: P. Huang, M. Schnitzer (Eds.), Interactions of soil minerals with natural organics and microbes, vol. 17, SSSA Special Publication, Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wisconsin, 59-76.

---

## N

Nguyen T.T. (1986) Infrared spectroscopic study of the formamide-Na-montmorillonite complex. Conversion of s-triazine to formamide. *Clays and Clay Minerals*. **34**, 521-528.

Norrish K. (1954) The swelling of montmorillonite. *Discuss. Faraday. Soc.*, **18**, 120-134.

Norrish K and Raussel-Colom J.A. (1963) Low-angle-X-ray diffraction studies of the swelling of montmorillonite and vermiculite. *Clays and Clay Minerals*, Proc. 10th Conf., Pergamon Press, New York, 123-149.

---

## O

Oberlin A. and Mering J. (1962) Observations en microscopie et microdiffraction électroniques sur la montmorillonite-Na. *J. Microscopie*, **1**, 107-120.

Olejník, S., Posner, A.M. and Quirk J.P. (1971) The infrared spectra of interlamellar kaolinite-amide complexes – I. The complexes of formamide, N-methylformamide and dimethylformamide. *Clays and Clay Minerals*, **19**, 83-94.

Olejnik, S., Posner A.M. and Quirk J.P. (1974) Swelling of montmorillonite in polar organic liquids. *Clays and Clay Minerals*, **22**, 361-365.

Öman, C. and Hynning, P.-A. (1993) Identification of organic compounds in municipal landfill leachates. *Environ. Pollut.*, **80**, 265–271.

Öman, C. and Rosqvist, H. (1999) Transport fate of organic compounds with water through landfills. *Water Research*, **33**, 2247–2254.

Öman C. B. and Junestedt C. (2008) Chemical characterization of landfill leachates - 400 parameters and compounds. *Waste Management*, **28**, 1876-1891.

Onikata M., Kondo M., Hayashi N. and Yamanaka S. (1999a) Complex formation of cation-exchanged montmorillonites with propylene carbonate; osmotic swelling in aqueous electrolyte solutions. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 672 - 677.

Onikata M., Kondo M. and Yamanaka S. (1999b) Swelling of formamide-montmorillonite complexes in polar liquids. *Clays and Clay Minerals*. **47**, 678-681.

Ovadyahu D., Yariv S. and Lapides I. (1998a) Mechanochemical adsorption of phenol by TOT swelling clay minerals. I. Thermo-IR-spectroscopy and X-ray study. *Journal of Thermal Analysis*, **51**, 415-430.

Ovadyahu D., Yariv S., Lapides I. and Deutsch Y. (1998b) Mechanochemical adsorption of phenol by TOT swelling clay minerals. II. Simultaneous DTA and TG study. *Journal of Thermal Analysis*, **51**, 431-447.

## **P**

Parbhakar A., Cuadros J., Sephton M.A., Dubbin W., Coles B.J. and Weiss D. (2007) Adsorption of L-lysine on montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **307**, 142-149.

Parfitt R.L. and Mortland M.M. (1968) Ketone adsorption on montmorillonite. *Soil Science Society of America*, **32**, 355-363.

Parfitt R.L., Theng B.K.G., Whitton J.S. and Shepherd T.G. (1997) Effects of clay minerals and land use on organic matter pools. *Geoderma*, **75**, 1-12.

Pédro G. (1994) Les minéraux argileux. In : M. Bonneau and B. Souchier (Eds) *Pédologie, Constituants et Propriétés du sol*. Tome II, Masson, Paris, France. 665 pp, 47-64.

Penner D. and Lagaly G. (2000) Influence of organic and inorganic salts on the aggregation of montmorillonite dispersions. *Clays and Clay Minerals*, **48**, 246-255.

Pelletier M., Michot L. J., Barres O., Humbert B., Petit S. and Robert J. L. (1999) Influence of KBr conditioning on the infrared hydroxyl-stretching region of saponites. *Clay Minerals*, **34**, 439-445.

Petit S., Righi D., Madejova J. and Decarreau A. (1998) Layer charge estimation of smectites using infrared spectroscopy. *Clay Minerals*, **33**, 579-591.

Petit S., Righi D., Madejova J. and Decarreau A. (1999) Interpretation of the infrared  $\text{NH}_4^+$  spectrum of the  $\text{NH}_4^+$ -clays: application to the evaluation of the layer charge. *Clay Minerals*, **34**, 543-549.

Petit S., Righi D. and Madejova J. (2006) Infrared spectroscopy of  $\text{NH}_4^+$ -bearing and saturated clay minerals : A review of the study of layer charge. *Applied Clay Science*, **34**, 22-30.

Phalke G., Leonhard H. and Tappe M. (2000) Mögliche Umweltbelastungen durch die Nutzung von MTBE als Kraftstoffzusatz in Deutschland und Westeuropa. *Erdöl Erdgas Kohle*, **116**, 498-504.

Pinnavaia T.J. and Mortland M.M. (1971) Interlamellar metal complexes on layer silicates. I. Cu(II)-arene complexes on montmorillonite. *J. Phys. Chem.*, **75**, 3957-3962.

Pironon J., Pelletier M., de Donato P. and Mosser-Ruck R. (2003) Characterization of smectite and illite by FTIR spectroscopy of interlayer  $\text{NH}_4^+$  cations. *Clay Minerals*, **38**, 201-211.

Pivato A. and Raga A. (2006) Tests for the evaluation of ammonium attenuation in MSW landfill leachate by adsorption into bentonite in a landfill liner. *Waste Management*, **26**, 123-132.

Pons C.-H. (1980) Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau-smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement X synchrotron. Thèse de l'Université d'Orléans. 175 pp.

Pons C.H., Rousseaux F. et Tchoubar D. (1981) Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. Part I: Etude du système eau-montmorillonite Na en fonction de la température. *Clay Minerals*, **16**, 23-42.

Pothier C. (2001) Etudes des propriétés de confinement de matériaux argileux pour barrières ouvragées de stockages de déchets. Thèse de l'Université d'Orléans. 164 pp.

Pothier C., Jullien A., Proust C. and Lecomte P. (2003) Etude des phénomènes de transfert de métaux lourds dans une smectite. *Revue Française de Géotechnique*, **103**, 33-42.

Prost R. (1975) Etude de l'hydratation des argiles : interaction eau-minéral et mécanisme de la rétention de l'eau. Thèse de l'Université de Paris VI.

Pusch R. (1982) Mineral-water interactions and their influence on the physical behaviour of highly compacted Na bentonite. *Canadian Geotechnic Journal*, **19**, 381-387.

**R**

Ramade F. 1998. Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau : biogéochimie et écologie des eaux continentales et littorales. Ediscience. 354-356.

Ramirez S., Righi D. and Petit S. (2005) Alteration of smectites induced by hydrolytic exchange. *Clay Minerals*, **40**, 15-24.

Raussel-Colom J.A. and Serratosa J.M. (1987) Reaction of clays with organic substances. In : Chemistry of clays and clay minerals (Newman A.C.D., ed). The Mineralogical Society, London, 371-422.

Raynal J., Imbert C., Jullien M. et Marteau M. (1999) Corrélation entre l'état microscopique des argiles et leurs propriétés macroscopiques : effet d'un traitement thermique, Note Technique, CEA, SESD 99-52.

Richards S. and Bouazza A. (2007) Phenol adsorption in organo-modified basaltic clay and bentonite. *Applied Clay Science*, **37**, 133-142.

Rinnert E. (2004) Etats d'hydratation d'argiles suivis par analyses vibrationnelles de l'eau et des hydroxyles dans le proche infra-rouge : applications aux systèmes saponite et bentonite. Thèse de l'Université Nancy 1.

Robinson, H.D. (1991) Characterization and treatment of leachates from Hong Kong landfill sites. *Journal of Institution of Water and Environmental Management*, **5**, 326-335.

Rogers R.D., McFarlane J.C. and Cross A.J. (1980) Adsorption and Desorption of Benzene in Two Soils and Montmorillonite Clay. *Environmental Science and Technology*, **14**, 457-460.

Rosqvist H. and Bendz D. (1999) An experimental evaluation of the solute transport volume in biodegraded municipal solid waste. *Hydrology and Earth Systems Science*, **3**, 429-438.

Ross B. (1990) The diversion capacity of capillary barriers. *Water Resource Research*, **26**, 2625-2629.

Rowe R.K. (1995) Leachate characteristics for MSW landfills. In: T.H. Christensen, R. Cossu and R. Stegmann, Editors, *Sardinia'95: Fifth international landfill symposium*, 2-6 October, 1995, S. Margherita di Pula, CISA (Environmental Sanitary Engineering Centre), Cagliari, Italy, **1**, 327-344.

Russel J.D. and Farmer V.C. (1964) Infrared spectroscopic study of the dehydration of montmorillonite and saponite. *Clay Min. Bull.*, **5**, 443-464.

---

## S

Salles F. (2006) Séquence d'hydratation multi-échelle. Détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques. Thèse de l'Université Paris VI – Pierre et Marie Curie. 327 pp.

Saltzmann S. and Yariv S. (1975) Infrared Study of the Sorption of Phenol and p-Nitrophenol by Montmorillonite. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, **39**, 474-479.

- Sanchez-Soto P.J, Justo Erbez A.J. and Perez-Rodriguez J.L. (1994) Grinding effect on kaolinite pyrophyllite illite natural mixtures and its Influence on mullite formation. *Journal of Materials Science*, **29**, 1276-1283
- Shackelford C. D. (1994 ) Waste-soil interactions that alter hydraulic conductivity. In : *Hydraulic conductivity and waste contaminant transport in soil*. ASTM STP 1142, David D. Daniel, Stephen J. Trautwein ed. Philadelphia, USA, 111-168.
- Shackelford C.D., Craig H., Benson C.H., Katsumi T., Edil T.B. and Lin L. (2000) Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids. *Elsevier Science*, **18**, 133-161.
- Siffert B. and Espinasse P. (1980) Adsorption of organic diacids and sodium polyacrylate onto montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **28**, 381-387.
- Sigg L., Stumm W. and Behra P. (1992) Chimie des milieux aquatiques. Masson, Paris, 391 pp.
- Smith J.A. and Galan A. (1995) Sorption of Nonionic Organic Contaminants to Single and Dual Organic Cation Bentonites from Water. *Environ. Sci. Technol*, **29**, 685-692.
- Smith D.A. and Cheung K.F. (2003) Settling characteristics of calcareous sand. *J. Hydr. Engrg.*, **129**, 479-483.
- Specht C. H. and Frimmel F. H. (2001) An in situ ATR-FTIR study on the adsorption of dicarboxylic acids onto kaolinite in aqueous suspensions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **3**, 5444-5449.
- Sposito G. (1984) The Surface Chemistry of Soils. Oxford Univ. Press, New York.
- Sposito G. and Grasso D. (1989) Electrical double layer structure, forces and fields at the clay-water interface. *Surfactant Sci. Ser.*, **85**, 207.
- Srasra E., Bergaya F. and Fripiat J.J. (1994) Infrared spectroscopy study of tetrahedral and octahedral substitutions in an interstratified illite-smectite clay. *Clays and Clay Minerals*, **42**, 237-241.
- Stadler M. and Schindler P.W. (1993) Modeling of  $H^+$  and  $Cu^{2+}$  adsorption on calcium-montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **41**, 288-296.
- Steffan R.J, McClay K., Vainberg S., Condee C.W. and Zhang D. (1997) Biodegradation of the gasoline oxygenates methyl tert-butyl ether, ethyl tert-butyl ether, and tert-amyl methyl ether by propane oxydizing bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, **63**, 4216-4222.
- Stern O. (1924) Zur theorie der elektrolytischen doppelsehicht. Theory of the electrolytic double layer. *Zeits. Elektrochemie*, **30**, 508–516.
- Studds P.G., Stewart D.I. and Cousens T.W. (1996) The effect of ion valence on the swelling behavior of sodium montmorillonite. *Engineering Technics Press*. 139-142.

Stumm W. (1992) Solid-water interface. Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. John Willey. 427 pp.

Suquet H. (1978) Propriétés de gonflement et structure de la laponite. Comparaison avec la vermiculite. Thèse de l'Université de Paris VI. 269 pp.

---

## T

Tahoun S.A. and Mortland M.M. (1966a) Complexes of montmorillonite with primary, secondary and tertiary amides. I. Protonation of amides on the surface of montmorillonite. *Soil Science*, **102**, 248-254.

Tahoun S.A. and Mortland M.M. (1966b) Complexes of montmorillonite with primary, secondary and tertiary amides. II. Coordination of amides on the surface of montmorillonite. *Soil Sci.*, **102**, 314-321.

Tessier D. (1975) Recherches expérimentales sur l'organisation des particules. dans les argiles. Thèse d'Ingénieur, Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris, France. 230 pp.

Tessier D. (1984) Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Thèse de l'Université Paris VII, France. 361 pp.

Theng B.K.G. (1974) The chemistry of clay-organic reactions. Adam Hilger London. pp 343.

Theng B.K.G. (1979) Formation and properties of clay-polymer complexes. Elsevier, Amsterdam.

Torfs H., Mitchener H., Huysentruyt H. and Toorman E. (1996) Settling and consolidation of mud/sand mixtures. *Coastal Engineering*, **29**, 27-45.

Torres Sánchez R.M. (1997) Mechanochemical effects on physicochemical parameters of homoionic smectites. *Colloids and Surfaces*, **127**, 135-140.

Touret O. (1988) Structure des argiles hydratées. Thermodynamique de la deshydratation et de la compaction des smectites. 170 pp.

Touret O., Pons C.-H., Tessier D. and Tardy Y. (1990) Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg<sup>2+</sup> aux fortes teneurs en eau. *Clay Minerals*, **25**, 217-233.

Trabelsi I., Horibe H., Tanaka N. and Matsuto T. (2000) Origin of low carbon/nitrogen ratios in leachate from old municipal solid waste landfills. *Waste Management & Research*, **18**, 224-234.

---

## U

Uhlik P., Šucha V., Eberl D.D., Puškelová L. and Čaplovičová M. (2000) Evolution of pyrophyllite particle sizes during dry grinding. *Clay Minerals*, **35**, 423-432.

US EPA (1984) Ambient water quality criteria for ammonia 440/5-85-001. US Environmental Protection Agency, Criteria and Standards Division, Washington, DC.

US EPA (1989) Ambient water quality criteria for ammonia (saltwater) 440/5-88-004. US Environmental Protection Agency, Criteria and Standards Division, Washington, DC.

---

## V

Van Damme H. (1994) Physique et Mécanique des boues et des glaises, Rapport DGA °90/851.

Van Dongen L.G.J.M., Jetten M.S.M. et van Loosdrecht M.C.M. 2001. The Combined Sharon/Anammox Process. IWA Publishing, London, OK, STOWA Report.

Van Olphen H. (1964) Internal mutual flocculation in clay suspensions. *Journal of Colloids and Interfaces Sciences*, **19**, 313-322.

Van Olphen H. and Fripiat J.J. (1979) Data handbook for clay minerals and other non-metallic minerals. Pergamon Press, Oxford.

Vande Poel D., Cloos P., Helsen J. and Janninni E. (1973) Comportement particulier du benzène adsorbé sur montmorillonite cuivrique. *Bulletin Groupe Français Argiles*, **15**, 115-126.

Vantelon D., Pelletier M., Michot L.J., Barres O. and Thomas F. (2001) Fe, Mg and Al distribution in the octahedral sheet of montmorillonites. An infrared study in the OH-bending region. *Clay Minerals*. **36**, 369-379.

Verwey, E. J. W. and Overbeek J. T. G. (1948) Theory of Stability of Lyophobic Colloids. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands.

Vives M.T., Lopez H., Balaguer M.D., Elorduy M. and Colprim J. 2004. Treating real landfill leachate for carbon and nitrogen removal. Is the biological process suitable for all landfill life term ? In: *Proceedings of the Sixth Specialist Conference on Small Water and Wastewater Systems*, Fremantle WA, Australia.

Volzone C. and Garrido L.B. (2001) Retention of OH-Al complexes by dioctahedral smectites. *Clay Minerals*, **36**, 115-123

---

## W

Weiss A. (1969) Organic derivatives of clay minerals. In: *Organic Geochemistry* (Eglinton G. and Murphy M.T.J., eds.). Springer-Verlag, Berlin, 737-781.

World Health Organization (1993) *Guidelines for Drinking Water Quality: Volume 1-Recommendations 2<sup>nd</sup>*. WHO, Geneva.

---

## Y



- Yang, M., Neubauer, C.M., Jennings, H.M. (1997) Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspension: Review and results from paste. *Advanced Cement based Materials*, **5**, 1-7.
- Yariv S., Russel J. D. and Farmer V. C. (1966) Infrared study of the adsorption of benzoic acid and nitrobenzene in montmorillonite. *Israel Journal of Chemistry*, **4**, 201-213.
- Yariv S., Heller L., Sofer Z. and Bodenheimer W. (1968) Sorption of aniline by montmorillonite. *Israel Journal of Chemistry*, **6**, 741-756.
- Yariv S., Heller L. and Kaufherr N. (1969) Effect of acidity in montmorillonite interlayers on the sorption of aniline derivatives. *Clays and Clay Minerals*, **7**, 301-308.
- Yariv S. and Heller L. (1975) Comments on the paper : the adsorption of aromatic, heterocyclic and cyclic ammonium cations by montmorillonite. *Clay Minerals*, **10**, 479-481.
- Yariv S. and Shoval S. (1982) The effects of Thermal Treatments on Associations between Fatty Acids and Montmorillonite. *Israel Journal of Chemistry*, **22**, 259-265.
- Yariv S. (1985) Study of the adsorption of organic molecules on clay minerals by differential thermal analysis. *Thermochimica Acta*, **88**, 49-68.
- Yariv S. (1992) The effect of tetrahedral substitution of Si by Al on the surface acidity of the oxygen plane of clay mineral. *Inter. Rev. Phys. Chem.*, **11**, 345-375.
- Yariv S. (1996) Thermo-IR-spectroscopy analysis of the interactions between organic pollutants and clay minerals. *Thermochimica Acta*, **274**, 1-35.
- Yariv S. and Lapidés I. (2000) The effect of mechanochemical treatments on clay minerals and the mechanochemical adsorption of organic materials onto clay minerals. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, **8**, 223-233.
- Yariv S. and Cross H. (2002) Organo-clay complexes and interactions. Marcel Dekker New York. 688p.
- Yariv S. and Lapidés I. (2005) The use of thermo-XRD-analysis in the study of organo-smectite complexes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **80**, 11-26.
- Yong R.N. and Rao S.M. (1991) Mechanistic evaluation of mitigation of petroleum hydrocarbon contamination by soil medium. *Can. Geotech. J.* **28**, 84-91.
- Yong R.N., Mohammed A.M.O. and Warkentin B.P. (1992) Principles of contaminant transport in soils. Development in geotechnical engineering, **73**. Elsevier edition. 327 pp.
- Yoon T. H., Johnson S. B., Musgrave C. B., Brown J. and Gordon E. (2004) Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: I. ATR-FTIR spectroscopic and quantum chemical study of oxalate adsorbed at boehmite/water and corundum/water interfaces. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, **68**, 4505-4518.

**Z**

Zhang Z. Z., Low P. F., Cushman J. H. and Roth C. B. (1990a) Adsorption of organic compounds on montmorillonite from aqueous solutions and their heats of adsorption. *Soil Science Society of American Journal*, **54**, 59-66.

Zhang Z. Z., Sparks D. L. and Pease R. A. (1990b) Sorption and Desorption of Acetonitrile on Montmorillonite from Aqueous Solutions. *Soil Science Society of America Journal*, **52**, 351-356.

Zhang Z. Z., Sparks D. L. and Scrivner N. C. (1990c) Acetonitrile and acrylonitrile sorption on montmorillonite from binary and ternary aqueous solutions. *Soil Science Society of America Journal*, **54**, 1564-1571.

Zhang Z. Z., Sparks D. L. and Scrivner N. C. (1992) The effect of clay dispersion on the sorption of acetonitrile. *Clays and Clay Minerals*, **40**, 355-358.

Zhang P. C. and Sparks D. L. (1993) Kinetics of phenol and aniline adsorption and desorption on an organo-clay. *Soil Science Society of America Journal*, **57**, 340-345.

Zhu L. and Su Y. (2002) Benzene vapor sorption by organobentonites from ambient air. *Clays and Clay Minerals*, **50**, 421-427.



# **ANNEXES**

## **ANNEXE 1**

ANALYSE DES CONCENTRATIONS EN CARBONE ET AZOTE DANS  
LES ECHANTILLONS D'ARGILES

## **ANNEXE 2**

ANALYSES ICP-AES DES ECHANTILLONS D'ARGILES

## **ANNEXE 3**

ANALYSES ICP-AES DES SOLUTIONS APRES 7 JOURS  
D'INTERACTION

## **ANNEXE 4**

MESURES DE CEC

## **ANNEXE 5**

A PROPOS D'AUTRES SMECTITES...



# **ANNEXE 1 : ANALYSE DES CONCENTRATIONS EN CARBONE ET AZOTE DANS LES ECHANTILLONS D'ARGILES (APPAREILLAGE LECO)**

## *Argiles de départ*

SWy-2 brute  
SWy-2 < 2µm  
SWy-2(NH<sub>4</sub>)  
SWy-2(NH<sub>4</sub>) / EAU

C <sub>solide</sub>		pH
Carbone	Azote	
mg/g	mg/g	
2,0	0,1	
1,4	0,7	
0,9	8,8	
2,9	7,8	6,4

## *Interactions SWy-2(NH<sub>4</sub>) / Acides carboxyliques (argile broyée main)*

	C <sub>solution</sub>	C <sub>solide</sub>		pH
		Carbone	Azote	
	mol/L	mg/g	mg/g	
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Acide Acétique	0,001	2,7	7,5	5,9
	0,01	2,5	6,6	3,9
	0,1	2,2	5,5	3,1
	0,3	2,1	5,0	2,9
	0,7	2,0	5,2	2,6
	1	2,3	5,0	2,5
	3	2,5	6,0	2,2
	6	2,9	6,7	1,8
	9	2,5	6,5	1,9*
	13	2,5	6,8	1,2*
	pur	3,2	8,6	0,4*
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Acide Formique	0,01	2,0	5,2	3,1
	0,1	2,01	4,2	2,4
	1	2,2	2,6	1,8
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Acide Chloroacétique	0,01	2,8	5,0	2,7
	0,1	9,3	3,5	1,8
	1	14,7	1,4	1,4
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Acide Oxalique	0,01	2,8	4,6	2,3
	0,1	7,7	1,8	1,6
	1	36,4	0,8	1,1

\* valeurs mesurées et indiquées à titre indicatif (la très forte concentration de ces espèces ne permet pas d'obtenir une valeur fiable de pH).

### Interactions SWy-2(NH<sub>4</sub>) / Acides carboxyliques (argile broyée broyeur)

	C <sub>solution</sub> <i>mol/L</i>	C <sub>solide</sub>		pH
		Carbone <i>mg/g</i>	Azote <i>mg/g</i>	
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / EAU		2,8	7,6	6,8
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Acide Acétique	0,01	2,8	5,5	4
	0,1	2,1	3,7	3,2
	1	2,9	3,5	2,6
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Acide Formique	0,01	1,8	5,1	3,4
	0,1	1,4	4,1	2,6
	1	2,1	2,6	1,9
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Acide Chloroacétique	0,01	1,8	4,9	3,1
	0,1	1,7	2,5	1,9
	1	6,1	1,8	1,5
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Acide Oxalique	0,01	2,7	4,1	2,1
	0,1	6,5	0,1	1,4
	1	25,7	0,0	1

### Interactions SWy-2(NH<sub>4</sub>) / Molécules organiques (argile broyée main)

	C <sub>solution</sub> <i>mol/L</i>	C <sub>solide</sub>		pH
		Carbone <i>mg/g</i>	Azote <i>mg/g</i>	
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Acétonitrile	0.01	2,6	7,0	6.1
	1	2,5	7,4	6.7
	pure	1,2	8,7	4.7*
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Methyl-tert-butyl-éther	0.01	2,5	6,9	5.7
	0.1	1,4	7,1	7.0
	pure	1,9	6,9	n.d.
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Dichlorométhane	0.01	3,3	7,2	6.8
	0.1	2,0	7,3	7.1
	pure	1,3	6,7	n.d.
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Benzène	0.01	3,0	7,2	6.0
	pure	1,6	6,6	4.5*
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Phénol	0.01	1,8	6,3	6.2
	saturation	15,9	7,1	5.3
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ethanol	0.01	8,7	7,2	4.5
	1	2,2	7,2	6.6
	pure	1,1	6,5	5.8*
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Acétone	0.01	6,3	7,3	5.2
	1	1,7	7,5	7.1
	pure	1,0	6,5	5.3*
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Aniline	0.01	6,2	8,3	7.3
	0.1	17,5	10,1	7.2
	pure	42,8	13,7	7.3*

**SWy-2(NH4) / Formamide**

0.01	2,3	7,4	5.9
1	48,3	91,5	5.6
pure	104,7 (5,5)	182,8 (11,3)	7.5*

\* valeurs mesurées et indiquées à titre indicatif (la très forte concentration de ces espèces ne permet pas d'obtenir une valeur fiable de pH).

( ) valeurs de concentration après un séchage supplémentaire à 110°C.

*n.d.* non déterminé

**Interactions avec SAz-1**

	C <sub>solution</sub>	C <sub>solide</sub>		pH
		Carbone	Azote	
	mol/L	mg/g	mg/g	
SAz-1 brute		0,5	0,5	
SAz-1(NH4)		4,0	13,5	
SAz-1(NH4) / EAU		6,4	9,5	7,1
SAz-1(NH4) / Acide Acétique	1	2,0	7,6	2,4
SAz-1(NH4) / Acide Chloroacétique	1	7,8	4,1	1,4
SAz-1(NH4) / Acide Oxalique	1	33,6	3,7	0,9

**Interactions avec STx-1**

	C <sub>solution</sub>	C <sub>solide</sub>		pH
		Carbone	Azote	
	mol/L	mg/g	mg/g	
STx-1 brute		0,3	0,4	
STx-1(NH4)		1,5	9,4	
STx-1(NH4) / EAU		1,7	6,7	6,2
STx-1(NH4) / Acide Acétique	1	1,9	4,3	2,4
STx-1(NH4) / Acide Chloroacétique	1	4,6	2,0	1,4
STx-1(NH4) / Acide Oxalique	1	18,9	1,5	0,8

**Interactions avec SBId-1**

	C <sub>solution</sub>	C <sub>solide</sub>		pH
		Carbone	Azote	
	mol/L	mg/g	mg/g	
SBId-1 brute		0,3	0,2	
SBId-1(NH4)		1,0	9,0	
SBId-1(NH4) / EAU		1,9	8,7	7,2
SBId-1(NH4) / Acide Acétique 1M	1	1,1	5,9	2,4
SBId-1(NH4) / Acide Chloroacétique 1M	1	11,6	3,5	1,4
SBId-1(NH4) / Acide Oxalique	1	53,2	1,8	0,8



## ANNEXE 2 : ANALYSES ICP-AES DES ECHANTILLONS D'ARGILES

Les concentrations en différents éléments sont données en pourcentage d'oxyde.

La teneur en ammonium déterminée à partir de l'annexe 1 est prise en compte, et est rapportée sous forme d'oxyde d'ammonium. La somme des oxydes a été ramené à 100%.

Echantillons	Eléments (%)									
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O
<b>ARGILES DE DEPART</b>										
SWy2 <2µm	67,65	0,11	22,06	4,61	0,01	2,80	1,06	1,50	0,20	0,00
SWy-2(NH4)	67,85	0,12	22,40	4,63	0,01	2,66	0,17	0,18	0,19	1,79
SWy-2(NH4) / Eau	67,99	0,11	22,48	4,58	0,01	2,77	0,29	0,18	0,15	1,43
<b>APRES INTERACTIONS ACIDES CARBOXYLIQUES (ARGILE BROYEE MAIN)</b>										
SWy-2(NH4) / Acide Acétique 0,01M	68,49	0,12	22,22	4,72	0,01	2,61	0,40	0,16	0,21	1,06
SWy-2(NH4) / Acide Acétique 0,1M	68,71	0,12	22,07	4,63	0,01	2,59	0,31	0,16	0,21	1,18
SWy-2(NH4) / Acide Acétique 1M	68,90	0,12	22,01	4,51	0,01	2,66	0,28	0,15	0,22	1,13
SWy-2(NH4) / Acide Formique 0,01M	69,24	0,12	21,59	4,37	0,01	2,58	0,51	0,20	0,24	1,13
SWy-2(NH4) / Acide Formique 0,1M	68,41	0,12	22,10	4,51	0,01	2,70	0,49	0,19	0,23	1,24
SWy-2(NH4) / Acide Formique 1M	68,37	0,12	22,99	4,61	0,01	2,77	0,25	0,14	0,17	0,56
SWy-2(NH4) / Acide Chloroacétique 0,01M	69,08	0,12	21,73	4,42	0,01	2,65	0,50	0,18	0,23	1,08
SWy-2(NH4) / Acide Chloroacétique 0,1M	67,81	0,11	23,01	4,65	0,01	2,87	0,37	0,17	0,18	0,82
SWy-2(NH4) / Acide Chloroacétique 1M	68,84	0,12	22,41	4,76	0,01	2,61	0,49	0,25	0,20	0,30
SWy-2(NH4) / Acide Oxalique 0,01M	70,51	0,14	20,56	4,02	0,01	2,50	0,66	0,25	0,30	1,06
SWy-2(NH4) / Acide Oxalique 0,1M	71,35	0,14	20,31	4,06	0,01	2,43	0,56	0,26	0,30	0,58
SWy-2(NH4) / Acide Oxalique 1M	72,03	0,15	20,28	3,94	0,01	2,32	0,61	0,23	0,26	0,19
<b>APRES INTERACTIONS MOLECULES ORGANIQUES</b>										
SWy-2(NH4) / Aniline	69,13	0,11	23,12	4,57	0,01	2,79	0,00	0,01	0,25	0,00
SWy-2(NH4) / Formamide	70,06	0,12	22,57	4,17	0,01	2,81	0,00	0,04	0,20	0,00
<b>OEDOMETRIE</b>										
SWy-2 (après infiltration eau)	68,06	0,15	20,53	4,15	0,13	2,94	2,02	1,34	0,69	0,00
SWy-2(NH4) (après infiltration eau)	67,23	0,12	22,69	4,85	0,02	2,75	0,38	0,09	0,18	1,70
SWy-2 (après infiltration NH4Cl 1M)	69,19	0,12	20,57	4,97	0,00	2,49	0,00	0,00	0,10	2,57
SWy-2(NH4) + Aniline (avant infiltration)	68,76	0,11	23,00	4,79	0,01	2,79	0,17	0,18	0,18	0,00
SWy-2(NH4) + Aniline (oedo infiltration)	70,90	0,13	21,46	4,44	0,02	2,55	0,22	0,11	0,16	0,00
SWy-2(NH4) + Acide Oxalique (avant infiltration)	69,90	0,12	22,31	4,40	0,00	2,63	0,04	0,13	0,18	0,30
SWy-2(NH4) + Acide Oxalique (après infiltration)	68,53	0,12	23,53	4,60	0,01	2,80	0,04	0,14	0,16	0,07
<b>AUTRES ARGILES</b>										
SAz-1<2µm	67,90	0,26	19,02	1,81	0,11	6,74	3,41	0,48	0,29	0,00
SAz-1(NH4)	68,03	0,25	19,78	1,84	0,09	6,35	0,31	0,22	0,16	2,97
SAz' / Eau	67,54	0,24	20,28	2,06	0,11	6,82	0,36	0,27	0,19	2,12
STx-1<2µm	75,16	0,25	17,83	0,87	0,01	3,49	1,82	0,41	0,16	0,00
STx-1(NH4)	74,90	0,27	18,04	1,02	0,01	3,39	0,08	0,15	0,16	1,99
STx' / Eau	75,75	0,25	17,47	0,95	0,01	3,43	0,43	0,17	0,14	1,39
SBId-1<2µm	60,17	0,84	33,30	2,05	0,01	1,24	1,17	0,02	1,20	0,00
SBId-1(NH4)	71,46	0,26	18,91	1,43	0,05	4,87	0,19	0,18	0,16	2,48
SBId' / Eau	59,38	0,68	33,68	2,25	0,01	0,95	0,32	0,22	0,71	1,81
<b>APRES INTERACTIONS ACIDES CARBOXYLIQUES</b>										
SAz' / AA1M	68,03	0,26	20,58	1,90	0,09	6,91	0,23	0,12	0,15	1,73
STx' / AA1M	73,91	0,27	18,60	1,03	0,02	3,61	1,45	0,10	0,09	0,92
SBId' / AA1M	59,28	0,53	33,13	2,26	0,01	1,02	1,64	0,12	0,63	1,39
SAz' / Acide Chloroacétique 1M	67,85	0,26	20,67	1,86	0,03	6,73	1,41	0,12	0,12	0,94
STx' / Acide Chloroacétique 1M	73,98	0,26	18,54	1,04	0,02	3,53	1,97	0,15	0,10	0,41
SBId' / Acide Chloroacétique 1M	59,76	0,53	33,19	2,24	0,01	1,02	1,75	0,14	0,61	0,77
SAz' / Acide Oxalique 1M	68,16	0,23	18,96	1,69	0,02	6,59	2,10	0,14	0,13	1,97
STx' / Acide Oxalique 1M	78,13	0,23	14,07	0,75	0,01	2,88	2,61	0,16	0,14	1,00
SBId' / Acide Oxalique 1M	57,48	1,13	33,28	1,87	0,01	0,94	2,85	0,22	0,73	1,48

## ANNEXE 3 : ANALYSES ICP-AES DES SOLUTIONS APRES 7 JOURS D'INTERACTION

Les résultats sont exprimés en quantité dissoute d'élément ramené en mg/g de matériaux de départ.

Echantillons	Eléments (mg/gramme d'argile)						
	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K
<i>Argile broyée à la main</i>							
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Eau	0,59	0,00	0,02	0,03	0,01	0,22	0,05
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. acétique 0,01M	1,38	0,02	0,03	0,11	0,05	0,69	0,38
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. acétique 0,1M	1,57	0,01	0,00	0,08	0,02	0,42	0,21
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. acétique 1M	2,09	0,00	0,05	0,10	0,08	0,61	0,21
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. formique 0,01M	1,13	0,01	0,01	0,07	0,03	0,48	0,38
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. formique 0,1M	1,89	0,14	0,04	0,01	0,01	0,86	0,58
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. formique 1M	3,30	0,07	0,28	0,11	0,15	0,71	0,51
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. chloroacétique 0,01M	1,05	0,05	0,03	0,03	0,01	0,67	0,49
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. chloroacétique 0,1M	1,49	0,07	0,02	0,04	0,05	0,41	0,32
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. chloroacétique 1M	4,09	0,27	0,50	0,24	0,32	0,89	0,51
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. oxalique 0,01M	1,54	0,67	0,34	0,06	0,02	0,39	0,24
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. oxalique 0,1M	2,36	1,15	0,69	0,17	0,15	0,53	0,41
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. oxalique 1M	10,24	4,08	2,86	0,41	0,84	1,03	0,56
<i>Argile broyée au broyeur centrifuge à billes</i>							
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Eau	2,34	0,11	0,05	0,11	0,04	0,59	0,40
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. acétique 0,01M	2,56	0,10	0,06	0,04	0,05	0,26	0,23
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. acétique 0,1M	5,02	0,23	0,08	0,37	0,66	1,28	1,52
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. acétique 1M	4,10	0,69	0,17	0,25	0,79	0,58	0,59
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. formique 0,01M	2,95	0,00	-0,01	0,08	0,15	0,44	0,53
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. formique 0,1M	5,32	0,28	0,14	0,19	0,55	0,65	1,12
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. formique 1M	6,75	1,35	1,07	0,23	0,74	0,60	0,70
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. chloroacétique 0,01M	4,33	0,09	0,02	0,15	0,43	0,57	0,87
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. chloroacétique 0,1M	5,38	0,90	0,32	0,24	0,75	0,61	0,79
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. chloroacétique 1M	8,71	2,68	1,48	0,31	1,08	0,75	0,87
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. oxalique 0,01M	10,42	6,84	1,09	0,05	0,06	0,80	0,77
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. oxalique 0,1M	11,20	12,65	2,65	0,23	0,80	0,92	0,96
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. oxalique 1M	12,30	21,93	3,20	0,41	1,70	1,03	1,11
<i>Comparaison des différentes argiles (broyage main)</i>							
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Eau	0,59	0,00	0,02	0,03	0,01	0,22	0,05
SAz(NH <sub>4</sub> ) / Eau	1,35	0,21	0,03	0,04	0,06	0,28	0,13
STx(NH <sub>4</sub> ) / Eau	1,16	0,07	0,02	0,02	0,03	0,60	0,13
SBId(NH <sub>4</sub> ) / Ac. Acétique 1M	0,47	0,00	0,01	0,04	0,02	0,22	0,08
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. Acétique 1M	2,09	0,00	0,05	0,10	0,08	0,61	0,21
SAz(NH <sub>4</sub> ) / Ac. Acétique 1M	5,73	0,04	0,02	0,11	0,32	0,56	0,19
STx(NH <sub>4</sub> ) / Ac. Acétique 1M	3,14	0,06	0,04	0,10	0,17	0,44	0,25
SBId(NH <sub>4</sub> ) / Ac. Acétique 1M	1,60	-0,01	0,02	0,05	0,01	0,49	0,22
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. chloroacétique 1M	4,09	0,27	0,50	0,24	0,32	0,89	0,51
SAz(NH <sub>4</sub> ) / Ac. chloroacétique 1M	12,91	0,83	0,37	0,26	1,55	0,67	0,36
STx(NH <sub>4</sub> ) / Ac. chloroacétique 1M	6,07	0,39	0,27	0,21	0,43	0,52	0,36
SBId(NH <sub>4</sub> ) / Ac. chloroacétique 1M	2,60	0,05	0,21	0,14	0,03	0,57	0,42

<b>SWy-2(NH<sub>4</sub>) / Ac. oxalique 1M</b>	10,24	4,08	2,86	0,41	0,84	1,03	0,56
<b>SAz(NH<sub>4</sub>) / Ac. oxalique 1M</b>	12,72	11,07	1,95	0,38	3,91	0,76	0,42
<b>STx(NH<sub>4</sub>) / Ac. oxalique 1M</b>	11,31	6,41	1,49	0,32	1,01	0,62	0,33
<b>SBId(NH<sub>4</sub>) / Ac. oxalique 1M</b>	9,44	4,91	3,03	0,27	0,12	0,69	0,45

## ANNEXE 4 : MESURES DE CEC

Echantillon	CEC	Concentration en éléments en meq/100 grammes d'argiles*							
	meq/100g	Al	Fe	Na	Mg	Ca	Si	K	NH4
SWy-2-2µm	83,3	0,12	0,04	47,85	10,10	35,27	0,59	1,95	0,00
SWy-2(NH4) (broyée main)	79,3	0,02	0,00	5,03	2,42	1,63	0,39	3,30	70,74
SWy-2(NH4) (broyée broyeur)	64,5	0,07	0,00	1,17	6,79	0,49	0,58	0,85	70,74
SWy-2(NH4) / Eau	65,4	0,00	0,00	2,77	6,07	4,93	0,41	1,10	62,73

SWy-2(NH4) / Acide Acétique 0,001M	69,2	0,19	0,00	1,97	7,22	7,40	0,70	0,87	60,50
SWy-2(NH4) / Acide Acétique 0,01M	<i>n.d.</i>	0,00	0,00	1,43	7,29	7,45	0,51	0,61	53,35
SWy-2(NH4) / Acide Acétique 0,1M	67,0	0,40	0,02	1,00	7,35	7,17	0,18	0,59	44,14
SWy-2(NH4) / Acide Acétique 1M	66,8	8,77	0,07	0,62	5,40	1,58	0,08	1,06	40,33
SWy-2(NH4) / Acide Acétique 6M	71,8	6,99	0,07	0,32	4,02	1,39	0,08	0,71	53,94
SWy-2(NH4) / Acide Acétique 13M	67,7	3,20	0,00	0,24	4,30	3,43	0,12	0,70	54,81
SWy-2(NH4) / Acide Acétique pur	63,9	0,00	0,00	1,17	4,16	0,60	0,14	0,72	69,09

SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. formique 0,1M	65,4	10,41	0,90	1,13	9,68	4,52	0,41	0,26	33,77
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. formique 1M	68,8	19,33	0,50	0,88	6,42	1,48	0,05	0,45	20,71
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. chloroacétique 0,1M	66,6	24,55	1,13	0,47	5,86	1,45	0,00	0,39	28,31
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. chloroacétique 1M	56,5	44,57	1,24	0,26	6,51	0,98	0,00	0,40	10,87
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. oxalique 0,1M	49,8	45,95	3,48	0,00	6,34	0,69	0,02	0,69	14,61
SWy-2(NH <sub>4</sub> ) / Ac. oxalique 1M	<i>n.d.</i>	76,17	3,95	0,00	6,85	0,75	0,61	0,00	6,33

\* Concentration de chaque cation en positions échangeables mesurée en solution après CEC par ICP-AES et ramené à des milliéquivalents par gramme d'argile.

## **ANNEXE 5 : A PROPOS D'AUTRES SMECTITES...**

Le travail de cette thèse a porté sur la smectite du Wyoming 2. Cependant, on peut trouver d'autres types de smectites dans les bentonites utilisées dans les barrières argileuses. Afin d'étudier l'influence de la charge sur les interactions avec les acides organiques, d'autres argiles de « référence » de la « Clay Mineral Society » ont été utilisées sont :

- la montmorillonite de l'Arizona SAz-1 (“cheto”),
- la montmorillonite du Texas STx-1,
- la beidellite de l'Idaho SBId-1.

### **Description des smectites**

Lors de l'étude des interactions entre les smectites et les acides carboxyliques à courtes chaînes, des smectites autres que SWy-2 ont été utilisées pour évaluer l'influence de la charge et essayer de généraliser nos conclusions à l'ensemble de la famille des smectites. Dans ce paragraphe, nous allons décrire brièvement ces argiles après l'échange avec l'ammonium.

### **Diffraction des rayons X**

Les diffractogrammes de rayons X des argiles (figures A.1 et A.2) obtenus à 30°C et à 50% d'humidité relative permettent de mettre en évidence les impuretés résiduelles après échange cationique avec l'ammonium et purification par la méthode de décantation.

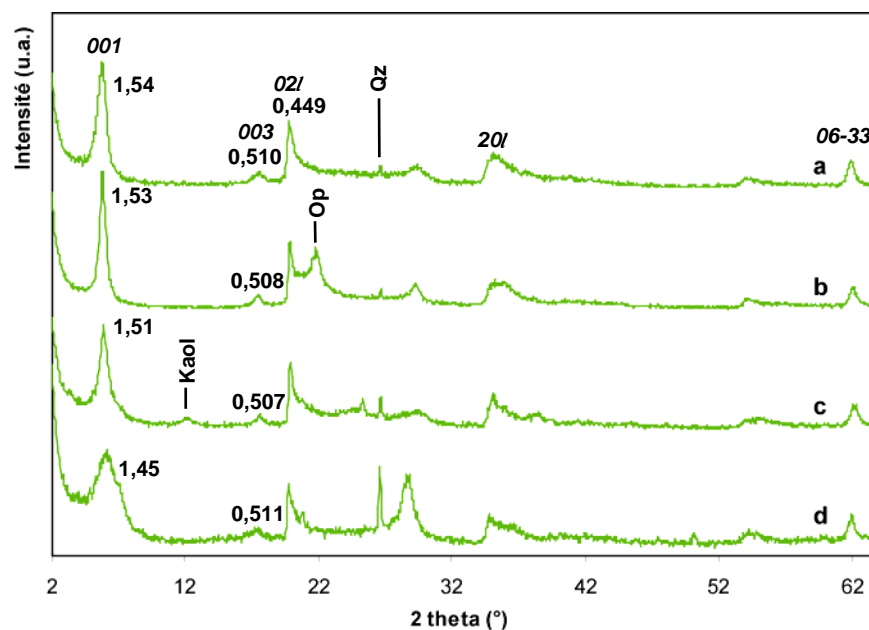
Les fractions fines de la smectite de l'Arizona (SAz-1) présentent très peu d'impuretés avant et après échange, uniquement une très faible quantité de quartz est détectée (figure A.1 (a)). Ces observations sont en accord avec les travaux de Chipera & Bish (2001) qui ont estimé à 99% la quantité de smectites dans la fraction inférieure à 2 µm de cette argile.

La smectite du Texas (STx-1) contient plus d'impuretés (figure A.1 (b)). Une quantité importante d'opal-CT est contenue dans les fractions fines avant et après échange, mise en évidence par une réflexion à 0,410 nm. La présence de quartz est également repérée par la réflexion à 0,334 nm caractéristique. L'opal-CT est une forme d'opal qui consiste à un arrangement cristallin d'oxydes de silice : la cristobalite et le tridymite. Chipera & Bish (2001) ont estimé à environ 2% et 30% les quantités respectives de quartz et d'opal-CT dans la fraction inférieure à 2 µm de la STx-1. Dans ces conditions, il est nécessaire d'apporter

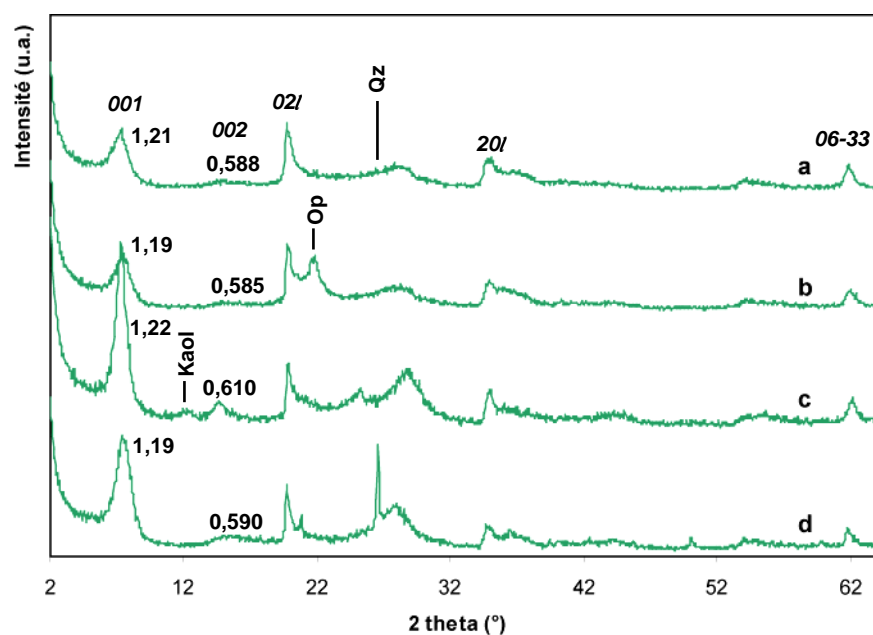
une correction aux concentrations en silicium dans les analyses de la STx-1 afin d'obtenir des mesures de formules structurales représentatives de la phase minéralogique smectite.

La beidellite de l'Ihao (SBId-1) contient essentiellement du quartz comme impuretés minérales (figure A.1 (c)). Une réflexion à 0,710 nm est également observée, caractéristique d'un phyllosilicate 1:1 : la kaolinite.

La smectite du Wyoming 2 a été décrit dans le chapitre IV de ce manuscrit de thèse.



**Figure A.1 : Diffractogrammes des rayons X des argiles SAz-1 (a), STx-1 (b) et SBId-1(c) après purification (fraction inférieure à 2  $\mu$ m). Le diffractogramme de l'échantillon SWy-2 (d) est placé sur la figure à titre comparatif. (Qz=quartz, Op=Opal-CT, Kaol=kaolinite).**



**Figure A.2 : Diffractogrammes des rayons X des argiles SAz-1 (a), STx-1 (b) et SBId-1(c) après échange homoionique avec l'ammonium et purification (fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$ ). Le diffractogramme de l'échantillon SWy-2 (d) est placé sur la figure à titre comparatif. (Qz=quartz, Op=Opal-CT, Kaol=kaolinite).**

Si l'on s'intéresse à l'analyse plus précise des diffractogrammes obtenus et notamment des réflexions 001 indicatives de l'ouverture de l'espace basal, on observe une diminution significative de la taille de la distance interfoliaire après échange avec l'ammonium (tableau A.1). Naturellement composée principalement d'ions sodium ou calcium, l'espace interfoliaire présente une distance basale avant l'échange voisine de 1,50 nm correspondant à une hydratation majoritaire à deux couches d'eau. Après l'échange, les feuillets sont plus fermés et les espaces basaux observés sont de l'ordre de 1,20 nm, ce qui correspond à une hydratation proche de 1 couche d'eau comme décrit dans le chapitre IV. Quelque soit l'argile étudiée, l'échange  $\text{NH}_4^+$  provoque une diminution de l'hydratation interfoliaire par rapport à l'hydratation de l'argile non échangée.

**Tableau A.1 : Distances interfoliaires obtenues à partir de la réflexion 001 pour les différents argiles étudiés avant et après échanges.**

	Argiles	SAz-1	STx-1	SWy-2	SBId-1
$d_{001}$ (nm)	Non échangée	1,54	1,53	1,45	1,51
	Echangée $\text{NH}_4^+$	1,21	1,19	1,19	1,22

## Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La figure A.3 représente les spectres infrarouge à transformée de Fourier sous microscope des argiles après échange avec l'ammonium. Le spectre infrarouge de la SWy-2 est décrit dans le chapitre IV. Le spectre infrarouge de la SAz-1 met principalement en évidence la plus faible concentration en fer dans l'échantillon avec la disparition de la bande Al-Fe-OH à  $882\text{ cm}^{-1}$ . En l'absence de cette bande, la bande Al-Mg-OH est légèrement déplacée vers des valeurs plus basses, de  $850$  à environ  $847\text{ cm}^{-1}$  (figure A.4 (a)). Les impuretés d'opal-CT dans la STx-1 observées en diffraction des rayons X sont clairement mis en évidence par une forte bande à  $800\text{ cm}^{-1}$  (figure A.4 (c)), qui est caractéristique de la cristobalite (Madejova et Komadel, 2001). La présence de kaolinite dans la SBId-1 est mis en évidence dans le spectre infrarouge par les bandes d'élongations des OH de structure pointées à  $3655$  et  $3623\text{ cm}^{-1}$ .



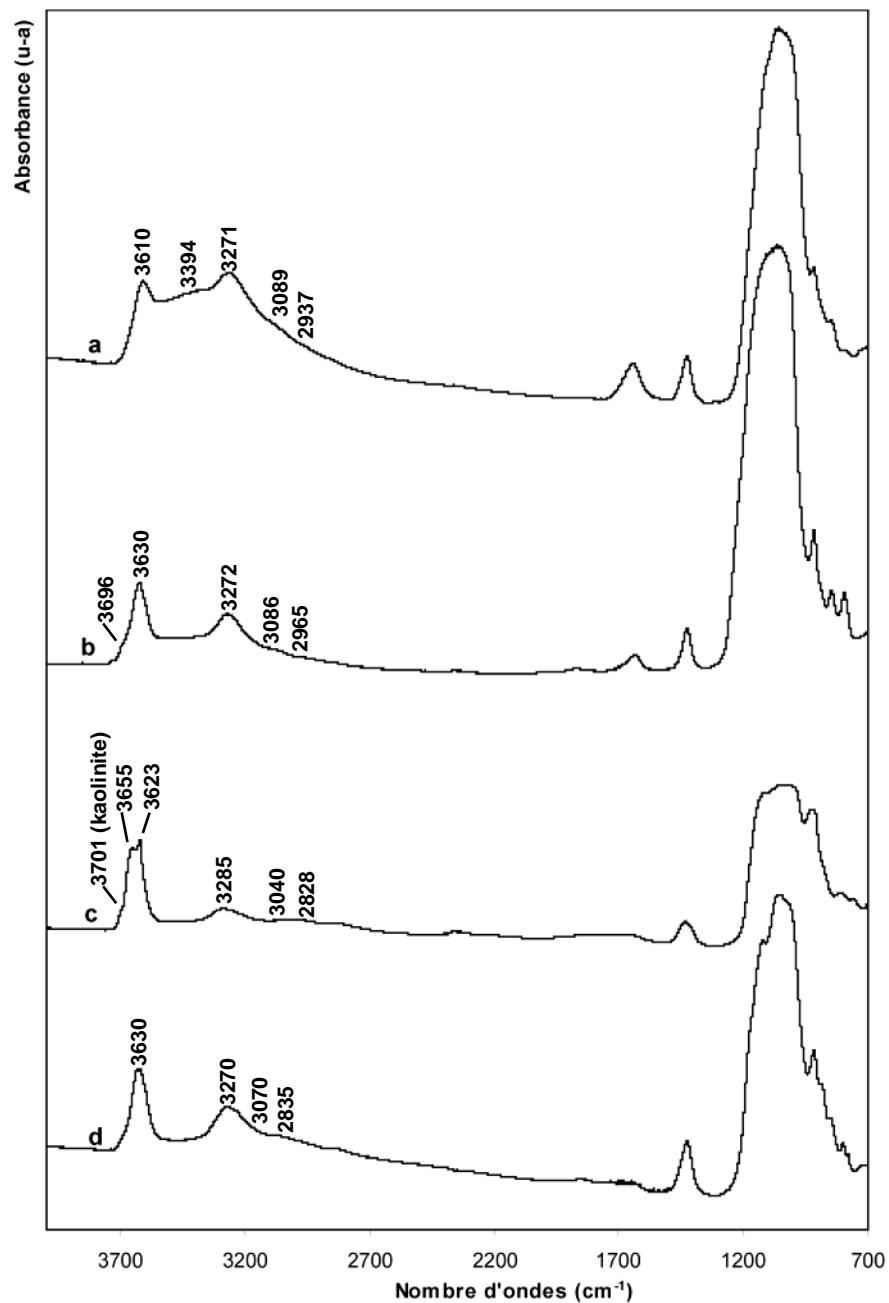


Figure A.3 : Spectres infrarouges des argiles SAz-1 (a), STx-1 (b), SBId-1(c) et SWy-2 (d) après échange homoionique avec l'ammonium et purification (fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$ ).

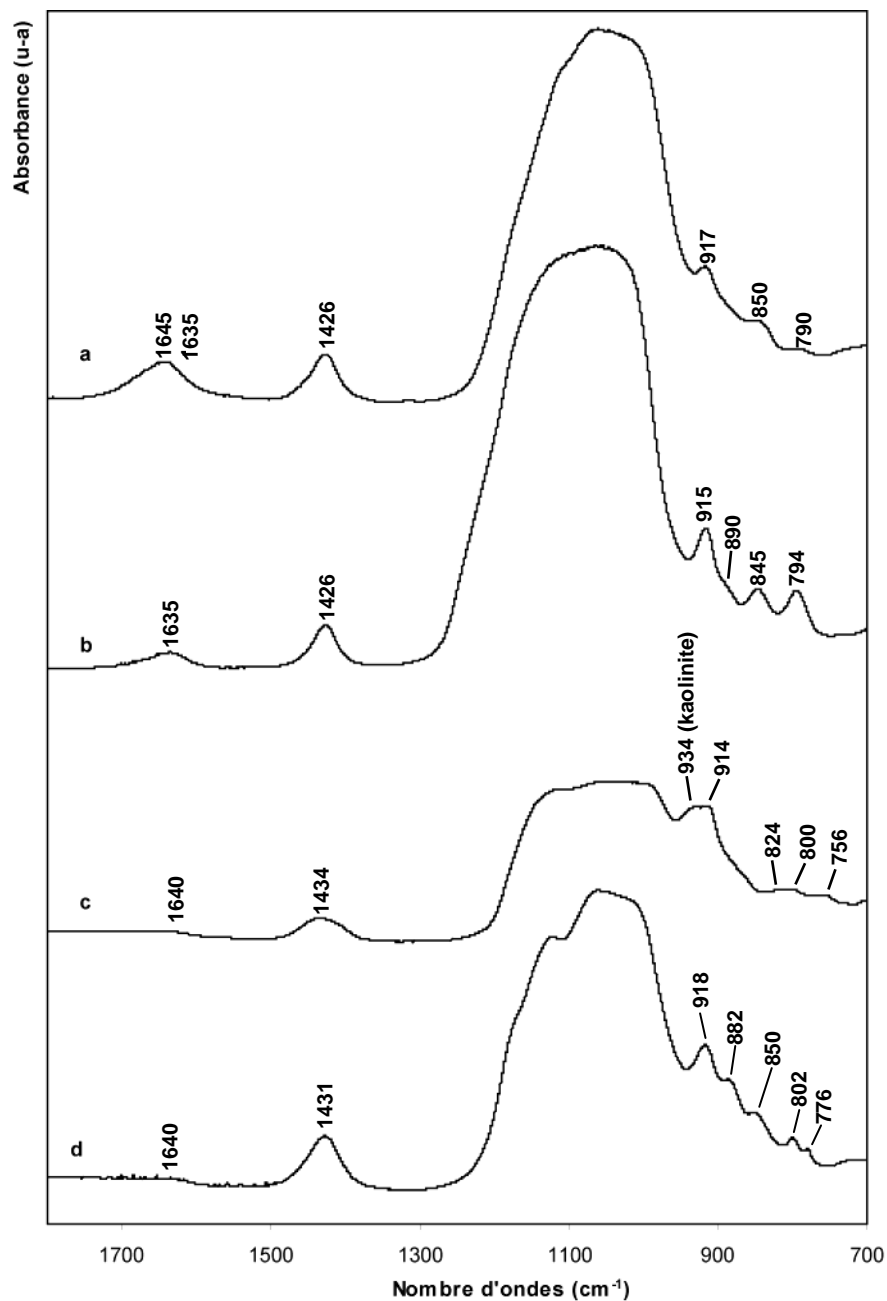


Figure A.4 : Zoom sur la région 700-1800 cm<sup>-1</sup> des spectres infrarouges des argiles SAz-1 (a), STx-1 (b), SBId-1(c) et SWy-2 (d) après échange homoionique avec l'ammonium et purification (fraction inférieure à 2 µm).

Tableau A.2: Attribution des différents types de vibrations en fonction de l'argile.

Type de vibrations	SAz-1(NH <sub>4</sub> )	STx-1(NH <sub>4</sub> )	SWy-2(NH <sub>4</sub> )	SBId-1(NH <sub>4</sub> )
			<i>Position (cm<sup>-1</sup>)</i>	
Elongation OH de structure	3613	3628	3635	3656 / 3622
Elongation NH	3267	3270	3269	3282
Elongation NH	3089	3080	3072	3020
Elongation NH	2858	2854	2840	2835
Déformation OH de l'eau	1646	1635	1635	1672 / 1625
Déformation H-N-H	1425	1426	1426	1437
Déformation AlAlOH	922	916	918	936 / 912
Déformation AlFeOH	-	890	887	-

Déformation AlMgOH	847	846	850	-
Elongations Si-O (impuretés)	790 (silice)	800 (cristobalite)	800 / 780 (quartz)	805 / 760 (quartz et/ou kaolinite)
Si-O	700	693	696	698

## Formules structurales

Les formules structurales des différents échantillons ont pu être déterminées à partir des analyses chimiques élémentaires des échantillons purifiés des argiles brutes et sur les échantillons purifiés et échangés ammoniums (annexes 1 et 2).

A la vue de la très grande quantité d'opal-CT dans l'échantillon d'argile STx-1 une correction du SiO<sub>2</sub> est nécessaire. Chipera et Bish (2001) ont quantifié les impuretés dans STx-1 à 2% en quartz et 30% en opal-CT. Metz *et al.* (2005) estime quant à lui à 24 ± 9 % l'excès de SiO<sub>2</sub> dans l'échantillon. Nous utiliserons dans notre étude l'hypothèse d'une correction moyenne de 28%. A cause de la présence de kaolinite dans la SBId-1 en quantité indéterminée, la formule structurale n'a pas été déterminée de manière précise.

**Tableau A.3 : formule chimique (par maille) des argiles avant et après échange ammonium**

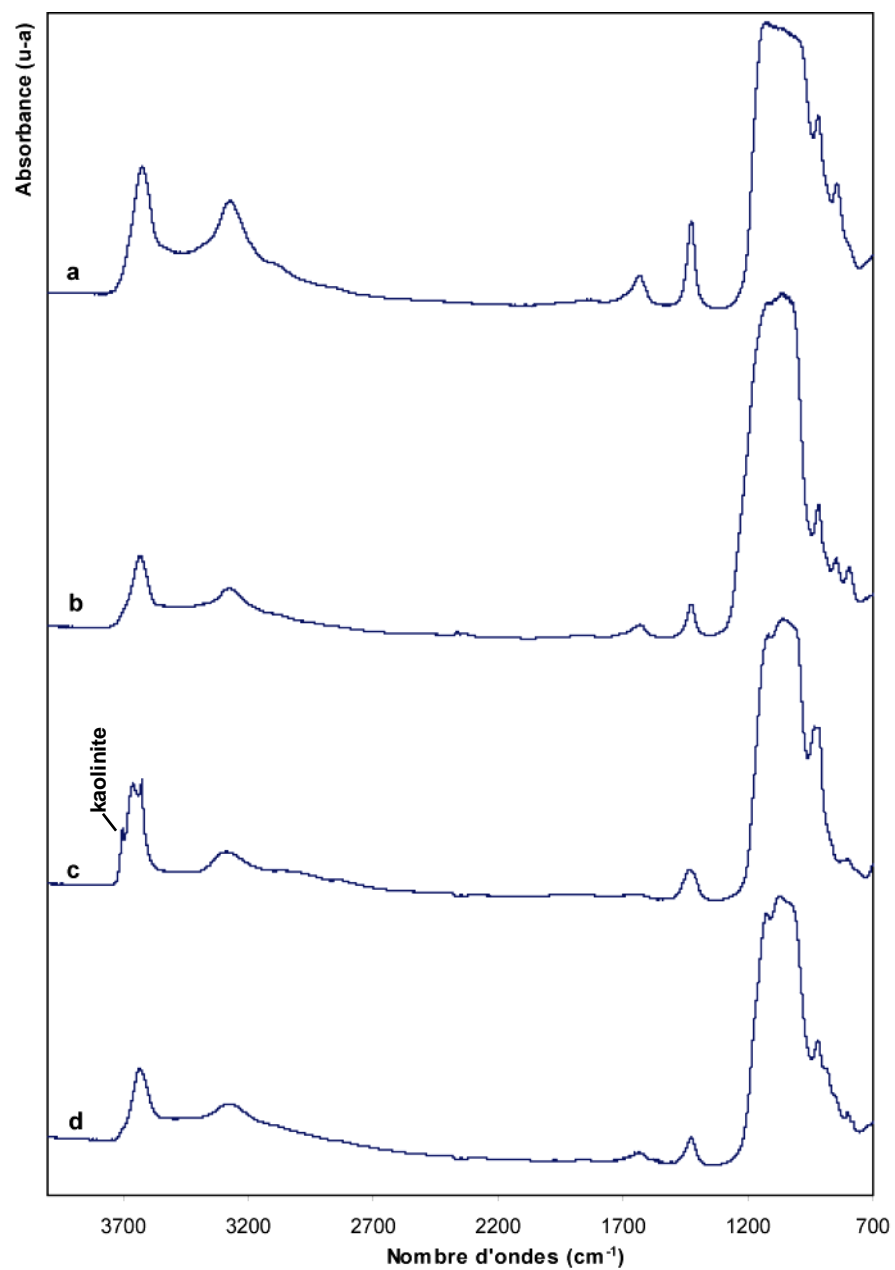
Argiles	Formule structurale
SAz-1	(Ca <sub>0.43</sub> Na <sub>0.11</sub> K <sub>0.04</sub> )(Al <sub>2.66</sub> Fe <sup>(III)</sup> <sub>0.16</sub> Mg <sub>1.20</sub> Mn <sub>0.01</sub> Ti <sub>0.02</sub> )(Si <sub>8.00</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>
SAz-1(NH <sub>4</sub> )	((NH <sub>4</sub> ) <sub>0.81</sub> Ca <sub>0.04</sub> Na <sub>0.05</sub> K <sub>0.02</sub> )(Al <sub>2.74</sub> Fe <sup>(III)</sup> <sub>0.16</sub> Mg <sub>1.12</sub> Mn <sub>0.01</sub> Ti <sub>0.02</sub> )(Si <sub>7.98</sub> Al <sub>0.02</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>
STx-1	(Ca <sub>0.29</sub> Na <sub>0.12</sub> K <sub>0.03</sub> )(Al <sub>3.11</sub> Fe <sup>(III)</sup> <sub>0.10</sub> Mg <sub>0.77</sub> Ti <sub>0.03</sub> )(Si <sub>8.00</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>
STx-1(NH <sub>4</sub> )	((NH <sub>4</sub> ) <sub>0.68</sub> Ca <sub>0.01</sub> Na <sub>0.04</sub> K <sub>0.03</sub> )(Al <sub>3.10</sub> Fe <sup>(III)</sup> <sub>0.11</sub> Mg <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.03</sub> )(Si <sub>7.96</sub> Al <sub>0.04</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>
SWy-2	(Ca <sub>0.13</sub> Na <sub>0.34</sub> K <sub>0.03</sub> )(Al <sub>3.04</sub> Fe <sup>(III)</sup> <sub>0.41</sub> Mg <sub>0.49</sub> Ti <sub>0.01</sub> )(Si <sub>7.98</sub> Al <sub>0.02</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>
SWy-2(NH <sub>4</sub> )	((NH <sub>4</sub> ) <sub>0.49</sub> Ca <sub>0.02</sub> Na <sub>0.04</sub> K <sub>0.03</sub> )(Al <sub>3.08</sub> Fe <sup>(III)</sup> <sub>0.41</sub> Mg <sub>0.47</sub> Ti <sub>0.01</sub> )(Si <sub>7.97</sub> Al <sub>0.03</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>

## Interactions avec les acides carboxyliques à courtes chaînes

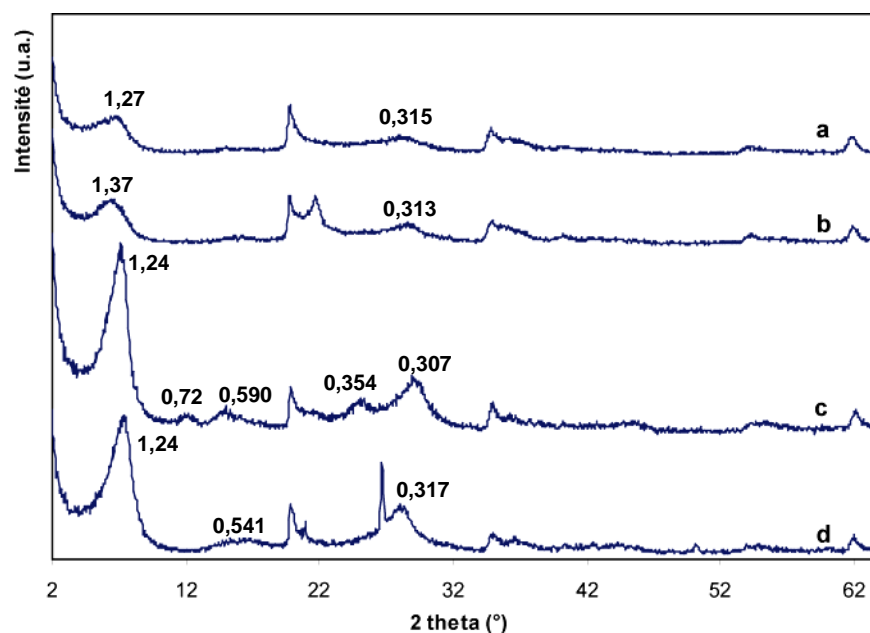
Les argiles SAz-1, STx-1 et SBId-1 en interaction avec les acides acétique, chloroacétique et oxalique en concentration 1 mol/L ont été investiguées. L'acide formique, au comportement très proche de l'acide acétique, n'a pas été pris en compte dans cette étude. SAz-1 et STx-1 ont comme SWy-2 un déficit de charge localisé en site octaédrique mais des concentrations en ions interfoliaires différentes. L'échantillon SBId-1 possède lui un déficit de charge à la fois en position tétraédrique et octaédrique.

## Acide acétique

Les spectres infrarouges des argiles SAz-1(NH<sub>4</sub>), STx-1(NH<sub>4</sub>) et SBId-1(NH<sub>4</sub>) après interaction avec l'acide acétique 1 mol/L sont représentés sur la figure A.5 (courbes a, b et c respectivement). Comme dans le cas de la SWy-2 (figure A.5 (d)), la comparaison de ces spectres avec les spectres originaux (figures A.3) ne montre aucune bande nouvelle caractéristique d'une fixation de l'acide acétique. La quantité de carbone dans l'argile constante (annexe 1) vérifient ces résultats. La concentration en azote, et donc en ammonium, dans l'argile diminue après interaction. Les diffractogrammes de rayons X des argiles SAz-1(NH<sub>4</sub>), STx-1(NH<sub>4</sub>) et SBId-1(NH<sub>4</sub>) après interaction avec l'acide acétique 1 mol/L sont représentés sur la figure A.6 (courbes a, b et c respectivement). Comme avec l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) (figure A.6 (d)), la distance basale augmente légèrement par rapport aux échantillons initiaux. L'échange partiel de l'ammonium pour H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> est donc également mis en évidence.



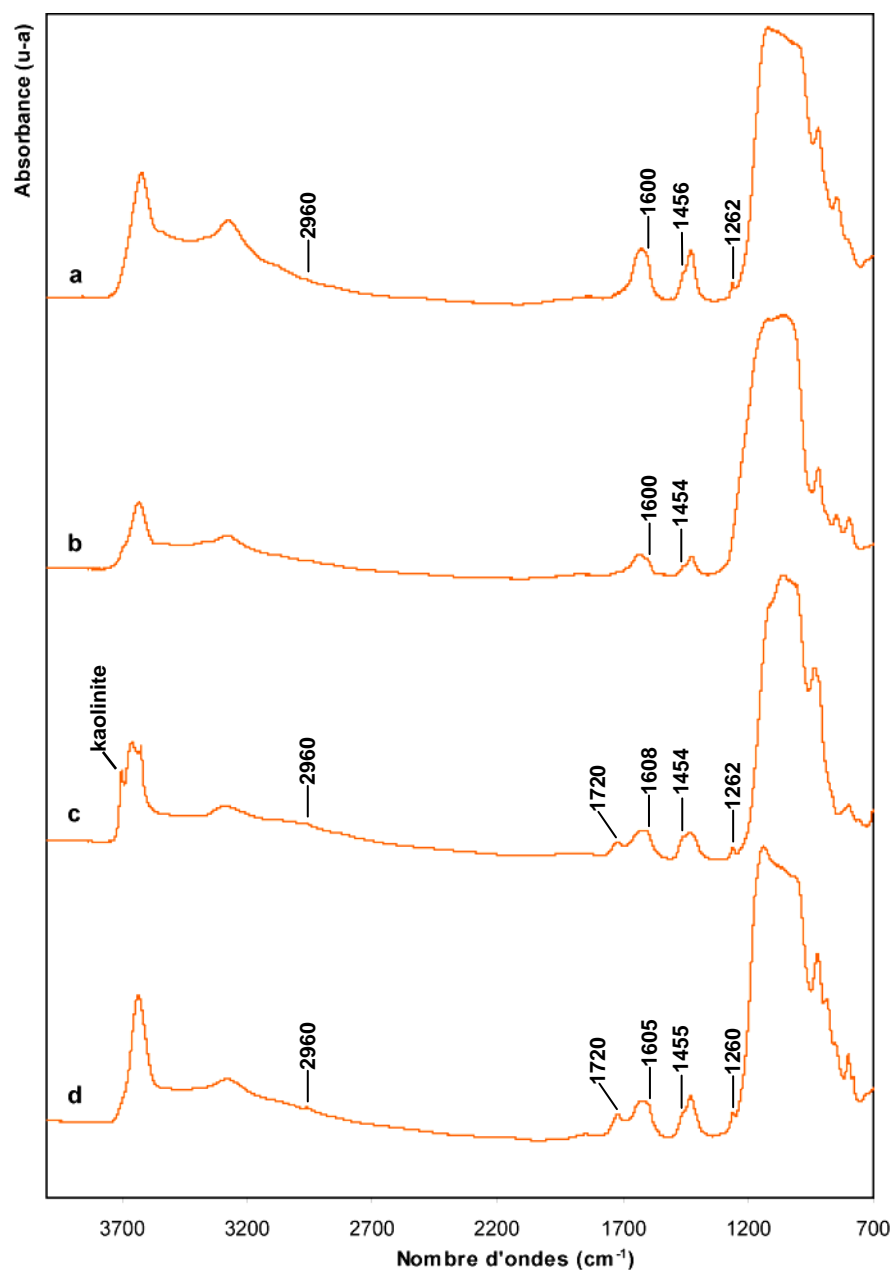
**Figure A.5 : Spectres infrarouges argiles SAz-1(NH4) (a), STx-1(NH4) (b), SBId-1(NH4) (c) et SWy-2(NH4) (d, à titre comparatif ) après 7 jours d'interaction avec l'acide acétique en concentration 1 mol/L. (aucune bande nouvelle en comparaison des spectres originels).**



**Figure A.6 : Diffractogrammes des rayons X des argiles SAz-1(NH<sub>4</sub>) (a), STx-1(NH<sub>4</sub>) (b), SBId-1(NH<sub>4</sub>) (c) et SWy-2(NH<sub>4</sub>) (d, à titre comparatif) après 7 jours d'interaction avec l'acide acétique en concentration 1 mol/L.**

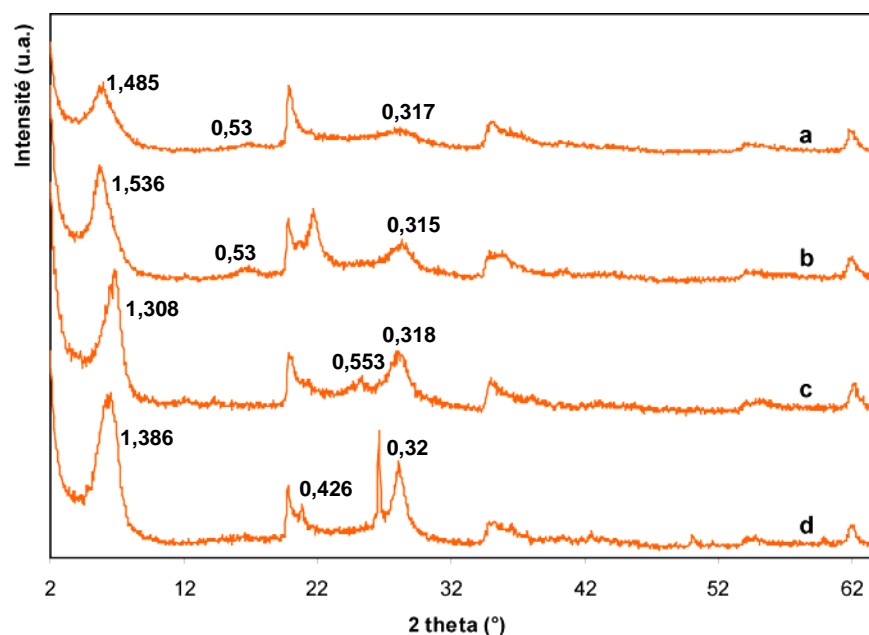
## Acide chloroacétique

Les spectres infrarouge de la figure A.7 mettent en évidence la présence de deux bandes dans la région  $1420-1610\text{ cm}^{-1}$  déjà observées dans l'interaction entre l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) et l'acide chloroacétique, et caractéristiques de la forme anionique RCOO<sup>-</sup> de l'acide fixé sur l'argile. Ces bandes sont de faibles intensités et correspondent à des épaulements des bandes d'eau ( $1630-1650\text{ cm}^{-1}$ ) et d'ammonium ( $1430\text{ cm}^{-1}$ ). Ils sont pointés à des valeurs très proches (moins de  $1\text{ cm}^{-1}$  de différence) quelque soit l'argile : à environ  $1605\text{ cm}^{-1}$  et autour de  $1455\text{ cm}^{-1}$ . La bande caractéristique du groupement carboxyle C=O observée à  $1722\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) après interaction avec l'acide chloroacétique 1 mol/L n'est observée distinctement que sur le spectre de l'argile SBId-1(NH<sub>4</sub>) après interaction à  $1720\text{ cm}^{-1}$ . La bande moyenne observée autour de  $1260\text{ cm}^{-1}$  et attribuable à la bande de déformation des CH<sub>2</sub> est observée sur les spectres après interaction des argiles SAz-1(NH<sub>4</sub>), SBId-1(NH<sub>4</sub>) et SWy-2(NH<sub>4</sub>). Sur ces trois argiles, une bande à  $2960\text{ cm}^{-1}$  est attribuable aux elongations C-H. Dans le spectre de l'argile STx-1(NH<sub>4</sub>), il est très certainement noyé dans la très large bande des Si-O, qui s'explique par la quantité importante d'opal-CT ajoutée à la contribution du quartz dans cet échantillon.



**Figure A.7 : Spectres infrarouges des argiles SAz-1(NH<sub>4</sub>) (a), STx-1(NH<sub>4</sub>) (b), SBId-1(NH<sub>4</sub>) (c) et SWy-2(NH<sub>4</sub>) (d, à titre comparatif ) après 7 jours d'interaction avec l'acide chloroacétique en concentration 1 mol/L (uniquement les bandes nouvelles ont été représentées).**

Les deux premières observations qui peuvent être faites des diffractogrammes de rayons X des argiles après interaction avec l'acide chloroacétique 1 mol/L (figure A.8) sont un élargissement significatif des largeurs à mi-hauteur de la réflexion *001* par rapport à l'échantillon avant interaction et une augmentation significative des distance basale (figure A.2) pour les quatre échantillons.

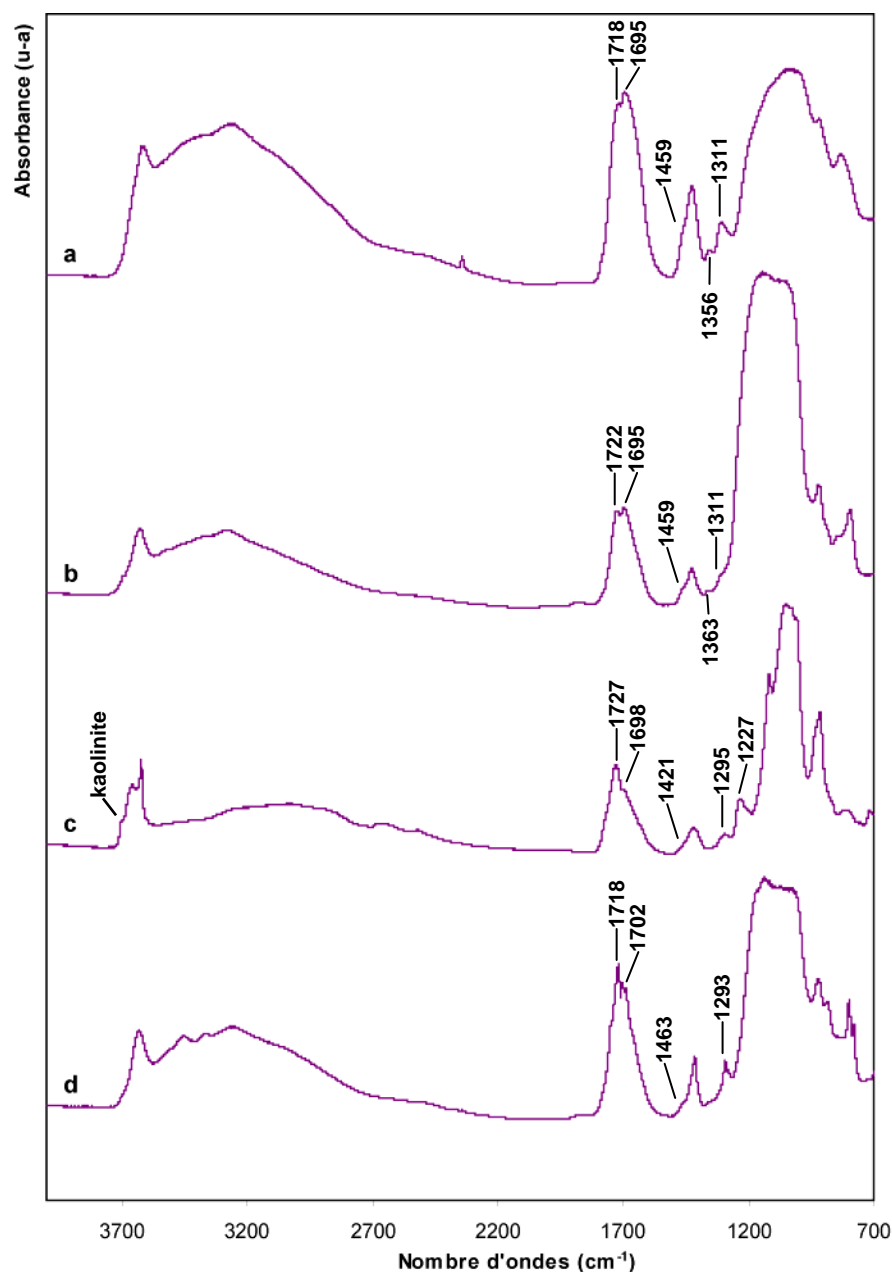


**Figure A.8 : Diffractogrammes des rayons X des argiles SAz-1(NH<sub>4</sub>) (a), STx-1(NH<sub>4</sub>) (b), SBId-1(NH<sub>4</sub>) (c) et SWy-2(NH<sub>4</sub>) (d, à titre comparatif ) après 7 jours d'interaction avec l'acide chloroacétique en concentration 1 mol/L. Les valeurs des distances sont indiquées en nanomètre.**

## Acide oxalique

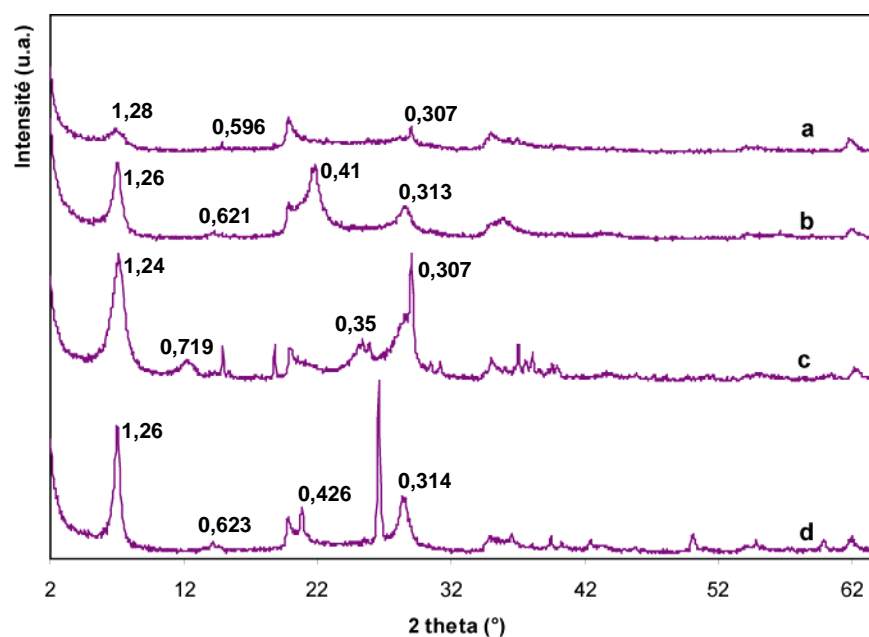
Comme précédemment dans le cas de l'acide chloroacétique, la fixation de l'acide oxalique sur chacun de nos échantillons d'argile est clairement mis en évidence par la spectroscopie infrarouge (figure A.9). Nous retrouvons sur chacun des spectres les bandes observées dans le cadre de l'interaction entre l'argile SWy-2(NH<sub>4</sub>) et l'acide oxalique 1 mol/L : une très large bande autour de  $1700\text{ cm}^{-1}$  composée de trois contributions principales, une bande dans l'intervalle  $1500\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$  avec différentes composantes et une dernière bande dans l'intervalle  $1350\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  composée de deux contributions principales. Nous ne reviendrons pas ici sur l'attribution de ces bandes qui est à rapprocher de l'attribution faite pour la SWy-2(NH<sub>4</sub>) traitée par l'acide oxalique 1 mol/L (chapitre IV).





**Figure A.9 : Spectres infrarouges des argiles SAz-1(NH<sub>4</sub>) (a), STx-1(NH<sub>4</sub>) (b), SBId-1(NH<sub>4</sub>) (c) et SWy-2(NH<sub>4</sub>) (d, à titre comparatif) après 7 jours d'interaction avec l'acide oxalique en concentration 1 mol/L.**

L'intercalation dans l'espace interfoliaire de l'acide oxalique est également observée avec les argiles SAz-1(NH<sub>4</sub>), STx-1(NH<sub>4</sub>) et SBId-1(NH<sub>4</sub>). En effet, les diffractogrammes de rayons X montrent clairement une réflexion *001* faiblement déplacée vers les petits angles, par rapport à l'échantillon de départ. L'affinement de la réflexion *001*, caractéristique de l'intercalation de l'acide oxalique dans SWy-2, est également observé (figure A.10). Cette forte organisation de l'espace interfoliaire semble moins marquée avec l'argile SAz(NH<sub>4</sub>).



**Figure A.10 : Diffractogrammes des rayons X des argiles SAz-1(NH<sub>4</sub>) (a), STx-1(NH<sub>4</sub>) (b), SBId-1(NH<sub>4</sub>) (c) et SWy-2(NH<sub>4</sub>) (d, à titre comparatif ) après 7 jours d'interaction avec l'acide oxalique en concentration 1 mol/L.**

## Commentaires et remarques

On retrouve donc les mêmes comportements pour ces quatre argiles ammoniées. Pour les acides carboxyliques, les résultats obtenus avec l'argile SWy-2 ammoniée semblent directement généralisables à d'autres smectites possiblement présentes dans les barrières naturelles.

Pour quantifier les interactions dans chaque cas, il faudrait connaître les caractéristiques structurales et morphologiques des échantillons SAz-1, STx-1 et SBId-1 utilisés. Notamment la granulométrie, qui est une donnée primordiale dans la quantification des phénomènes d'échange et d'adsorption, n'est pas mesurée. Ce travail fait partie des perspectives de la thèse.



# **LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX**



## LISTE DES FIGURES

### **Chapitre I**

Figure I.1 : Le devenir des déchets par mode de traitement (Ademe, 2007). ....	15
Figure I.2 : Evolution du nombre de centres de stockage et d'incinérateurs en France (Ademe, 2005). ....	16
Figure I.3 : Principe du confinement (Ait Saadi, 2003) .....	18

### **Chapitre II**

Figure II.1 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres.....	24
Figure II.2 : Agencement des couches octaédriques et tétraédriques dans les phyllosilicates. Feuillet de type 1:1 (a), feuillet de type 2:1 (b) et feuillet de type 2:1 avec une couche brucitique ou gibbsitique (c).....	25
Figure II.3 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite (d'après Grim, 1968) .....	29
Figure II.4 : Structure multi-échelle de la montmorillonite (Le Pluart <i>et al.</i> , 2004).....	31
Figure II.5 : Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension : (a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord-face, (d) association bord-bord (d'après Van Olphen, 1964) .....	32
Figure II.6 : Imbrication des différentes échelles (Salles, 2006 d'après Jullien <i>et al.</i> , 2005) ..	34
Figure II.7 : Les différents types d'empilement dans les argiles (Ferrage, 2004, d'après Pédro, 1994). ....	35
Figure II.8 : Les différents types d'espaces poreux (Touret <i>et al.</i> , 1990).....	37
Figure II.9 : Représentation schématique de la chute du potentiel de surface $\Psi_x$ et de la contraction de la double couche électrique, dues à une augmentation de la force ionique (Luckham et Rossi, 1999). ....	40
Figure II.10 : Schématisation de la structure multicouches de l'interface eau-argile. La double couche électrique et l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule (suivant Güven et Pollastro, 1992 et Li <i>et al.</i> , 2003).....	41
Figure II.11 : Schématisation de l'évolution du potentiel d'interaction en fonction de la distance interparticulaire pour des dispersions : stable (A), floculé (B) et coagulé (C) (Yang <i>et al.</i> , 1997).....	42
Figure II.12 : Schématisation de l'hydratation des argiles au niveau de l'espace interfoliaire de 1 à 3 couches d'eau.....	44
Figure II.13 : Séquence du gonflement des smectites pour des hydratations relatives supérieures à 20% (Salles, 2006) .....	48

### **Chapitre III**

Figure III.1 : Evolution de la concentration en cuivre II mesurée par absorption atomique (a) ou par spectrophotomètre (b) à partir du complexe triéthylènetétramine de cuivre en fonction du pH. ....	79
--	----

### **Chapitre IV**

Figure IV.1 : Spectres infrarouge de la fraction inférieure à 2 $\mu\text{m}$ de l'argile SWy-2 (a) et de cette même argile échangée avec l'ammonium SWy-(NH <sub>4</sub> ) (b) .....	86
Figure IV.2 : Analyse thermo-gravimétrique de la fraction inférieure à 2 $\mu\text{m}$ de l'argile SWy-2 (a) et de cette même argile échangée avec l'ammonium (b).....	87

Figure IV.3 : Diffractogrammes des rayons X de la fraction inférieure à 2 $\mu\text{m}$ de l'argile SWy-2 (a) et de cette même argile échangée avec l'ammonium (b).....	88
Figure IV.4 : Images MEB de particules d'argile SWy-2 avant (a) et après (b) échange avec l'ammonium .....	89
Figure IV.5 : Evolution de la distance interfoliaire 001 en fonction de l'hydratation relative de la fraction inférieure à 2 $\mu\text{m}$ de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) (a) et SWy-2(Na) (b) .....	90
Figure IV.6 : Représentation de la molécule d'ammonium .....	91

## Chapitre V

Figure V.1 : Spectres infrarouge de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a), avec l'acide acétique 1 mol/L (b) et avec l'acide acétique glacial (17,4 mol/L) (c) .....	96
Figure V.2 : Evolution de la concentration d'ammonium dans l'argile en fonction de la concentration initiale d'acide acétique en échelle logarithmique (a) et du pH de la solution après interaction (b).....	98
Figure V.3 : Courbe de dissociation de l'acide acétique en solution en fonction du pH. ....	99
Figure V.4 : Comparaison de l'évolution de l'échange cationique en fonction de la concentration initiale en acide acétique (échelle logarithmique) à partir d'analyses réalisées sur le solide (concentration en azote dans l'argile) et sur la solution (concentration en ammonium) après les interactions. ....	100
Figure V.5 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a), l'acide acétique en concentration 0,01 (b), 0,1 (c), 1 (d) et 17,4 mol/L (acide acétique glacial) (e).....	101
Figure V.6 : Analyses thermo-gravimétriques de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) (a) et de cette argile après 7 jours d'interaction avec l'acide acétique 1 mol/L (b) .....	103
Figure V.7 : Spectres infrarouge de l'argile ammoniée après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence), l'acide acétique (b), l'acide formique (c), l'acide chloroacétique (d) et l'acide oxalique (e). Tous les acides sont en concentration 1 mol/L. ....	104
Figure V.8 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a), l'acide formique en concentration 0,01 (b), 0,1 (c), 1 (d).....	105
Figure V.9 : Analyses thermo-gravimétrique de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) (a) et de cette argile après 7 jours d'interaction avec l'acide acétique 1 mol/L (b) et l'acide formique 1 mol/L (c). ....	106
Figure V.10 : Zoom sur la zone 1200-2000 $\text{cm}^{-1}$ des spectres infrarouge de l'argile ammoniée après 7 jours d'interaction avec l'acide chloroacétique (a) et l'acide oxalique (b). Tous les acides sont en concentration 1 mol/L.....	107
Figure V.11 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a), l'acide chloroacétique en concentration 0,01 (b), 0,1 (c), 1 (d) mol/L. ....	108
Figure V.12 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a), l'acide oxalique en concentration 0,01 (b), 0,1 (c), 1 mol/L (d). ....	109
Figure V.13 : Evolution du taux d'échange cationique en fonction du pH de la solution après interaction. ....	110
Figure V.14 : Evolution du rapport Al/Si en solution après interaction en fonction du pH de la solution avec les différents acides en différentes concentrations. La valeur initiale du rapport Al/Si dans l'argile de départ SWy-2(NH <sub>4</sub> ) est rappelée comme référence.....	112
Figure V.15 : Quantité de chaque espèce en position échangeable en meq/100g en fonction du pH décroissant. ....	114

Figure V.16 : a/ Evolution de la distance basale avec le pourcentage d'échange cationique pour l'argile ammoniée après interactions avec les acides acétique et formique. b/ Quantité des espèces dominantes en position échangeable en fonction de la distance basale.....	115
Figure V.17 : a/ Evolution de la distance basale avec le pourcentage d'échange cationique pour l'argile ammoniée après interactions avec les acides acétique, formique et chloroacétique. b/ Quantité des espèces dominantes en position échangeable en fonction de la distance basale. ....	117
Figure V.18 : a/ Evolution de la distance basale avec le pourcentage d'échange cationique pour l'argile ammoniée après interactions avec les acides acétique, formique, chloroacétique et oxalique. b/ Quantité des espèces dominantes en position échangeable en fonction de la distance basale. ....	118
Figure V.19 : Analyses thermo-gravimétrique de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) (a) et de cette argile après 7 jours d'interaction avec les acides acétique (b), formique (c), chloroacétique (d) et oxalique (e) en concentration 1 mol/L. ....	120
Figure V.20 : Spectres infrarouge de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) après 7 jours d'interaction avec l'acide chloroacétique (a) et l'acide oxalique (b) en concentration 1 mol/L. Les courbes c et d correspondent respectivement aux argiles après rinçages complémentaires de ces deux échantillons.....	122
Figure V.21 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) après 7 jours d'interaction avec l'acide chloroacétique (a) et l'acide oxalique (b) en concentration 1 mol/L. Les courbes c et d correspondent respectivement aux argiles après rinçages complémentaires de ces deux échantillons. ....	123
Figure V.22 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) broyée à la main (a) et broyée au broyeur à billes (b). ....	126
Figure V.23 : Analyses thermo-gravimétrique de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) broyée à la main (a) et broyée au broyeur (b) ....	127
Figure V.24 : Evolution des quantités des principales espèces dissoutes en solution (ramené en mg/g d'argile initiale) en fonction du pH après interaction avec l'acide acétique (a), l'acide formique (b), l'acide chloroacétique (c) et l'acide oxalique (d). Les concentrations d'espèces après interaction avec l'argile 2 fortement broyée (formes vides/ouvertes) sont comparées aux concentrations d'espèces après interaction avec l'argile 1 (formes remplies) .....	128
Figure V.25 : Evolution du rapport Al/Si en fonction du pH après interaction avec l'argile 2 fortement broyée. Les pointillés indiquent la valeur du rapport Al/Si de l'argile de départ (utilisé comme référence).....	129
Figure V.26 : Evolution du rapport Al/Si en fonction du pH (a). Les pointillés indiquent la valeur du rapport Al/Si de l'argile de départ (utilisé comme référence). Le rapport Al/Si après interaction avec l'argile 2 fortement broyée (formes vides/ouvertes) est ensuite comparé au rapport après interaction avec l'argile 1 (formes remplies) (b, figure V.16 reportée).....	130
Figure V.27 : Evolution du taux d'échange en fonction du pH avec uniquement l'argile 2 fortement broyée (a) et avec les deux argiles étudiées (b) .....	131
Figure V.28 : Description des différentes étapes de la destruction des argiles (Christidis <i>et al.</i> , 2005).....	132
Figure V.29 : Evolution de la concentration en carbone fixé sur l'argile en fonction du pH. L'argile 1 est représentée avec les formes remplies et l'argile 2 avec les formes vide ou ouvertes. ....	133
Figure V.30 : Evolution de la distance basale ( $d_{001}$ ) en fonction du taux d'échange cationique après interaction avec chaque acide pour l'argile ammoniée broyée à la main (a) et au broyeur à billes (b). ....	134



## Chapitre VI

Figure VI.1 : Spectres infrarouge de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence), l'acétonitrile (b), le M.T.B.E (c), le dichlorométhane (d) et le benzène (e). Toutes les molécules sont en concentration 0,01 mol/L. ....	143
Figure VI.2 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence), l'acétonitrile (b), le M.T.B.E (c), le dichlorométhane (d) et le benzène (e). Toutes les molécules sont en concentration 0,01 mol/L. ....	144
Figure VI.3 : Spectres infrarouge de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence) et le phénol en concentration 0,01 mol/L (b) et en solution saturée (c). ....	149
Figure VI.4 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence) et le phénol en concentration 0,01 mol/L (b) et en solution saturée (c). ....	151
Figure VI.5 : Spectres infrarouge de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence) et l'éthanol (b) en concentration 0,01 mol/L. ....	152
Figure VI.6 : Spectres infrarouge de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence) et l'acétone (b) en concentration 0,01 mol/L. ....	154
Figure VI.7 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence), l'éthanol (b) et l'acétone (c). Les trois concentrations en molécules sont représentées par des teintes de couleurs croissantes avec la concentration. ....	156
Figure VI.8 : Isothermes de sorption de l'aniline calculées à partir des analyses en azote (a) et en carbone (b) dans l'argile. La concentration d'aniline en solution est représentée en échelle logarithmique. ....	158
Figure VI.9 : spectres infrarouge de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence), l'aniline en concentration 0,01 mol/L (b), 0,1 mol/L (c) et pure (11 mol/L) (d). ....	161
Figure VI.10 : Zoom des spectres infrarouge de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence), l'aniline en concentration 0,01 mol/L (b), 0,1 mol/L (c) et pure (11 mol/L) (d). ....	162
Figure VI.11 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence), l'aniline en concentration 0,01 mol/L (b), 0,1 mol/L (c) et pure (11 mol/L) (d). Le spectre (e) est celui de l'argile SWy-2 totalement échangée avec les ions aniliniums. ....	167
Figure VI.12 : Analyses thermo-gravimétriques de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) (a) et de cette argile après 7 jours d'interaction avec l'aniline pure (b). ....	168
Figure VI.13 : Images MEB de particules d'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) avant (a) et après (b) interaction avec l'aniline pure. ....	169
Figure VI.14 : Spectres infrarouge de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence), le formamide en concentration 0,01 mol/L (b) et pure après chauffage à 110°C (c). Le spectre (d) est celui de l'argile SWy-2 interagie avec le formamide pur en ratio 5/1 (solide/solution). ....	171
Figure VI.15 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence), le formamide en concentrations 0,01 mol/L (b), 1 mol/L (c) et pure (d) (tous chauffés à 40°C). La courbe (e) représente l'échantillon (d) suite à un chauffage supplémentaire à 110°C. ....	172
Figure VI.16 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) après 7 jours d'interaction avec l'eau (a, référence), le formamide pur en différents ratios solide/solution : 5/1 (b), 2/1 (c), 1/1 (d), 1/2 (e) et 1/5 (f). ....	173

Figure VI.17 : Analyses thermo-gravimétriques de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) (a) et de cette argile après 7 jours d'interaction avec le formamide pur (échantillon chauffé à 110°C) (b).....	178
Figure VI.18 : Images MEB de particules d'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) avant (a) et après (b) interaction avec le formamide pur et chauffage à 110°C. ....	178
Figure VI.19 : Spectres infrarouge de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) après 7 jours d'interaction avec l'aniline (a) et le formamide (b) en concentrations pures. Les courbes c et d correspondent respectivement aux argiles après rinçages complémentaires de ces deux échantillons. ....	180
Figure VI.20 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) après 7 jours d'interaction avec l'aniline (a) et le formamide (b) en concentrations pures. Les courbes c et d correspondent respectivement aux argiles après rinçages complémentaires de ces deux échantillons.....	181

## Chapitre VII

Figure VII.1 : Cellule d'imbibition à seringue : photo (a) et schéma modifié d'après Jullien <i>et al.</i> (2002). ....	190
Figure VII.2 : Evolution du volume infiltré en fonction du temps pour la fraction inférieure à 2 µm de l'argile SWy-2 (a) et pour la même argile échangée avec l'ammonium (b).....	192
Figure VII.3 : Evolution de la déformation de gonflement axiale en fonction du temps pour la fraction inférieure à 2 µm de l'argile SWy-2 (a) et pour la même argile échangée avec l'ammonium (b).....	193
Figure VII.4 : Diffraction des rayons X de la fraction fine de l'argile SWy-2 (a) et de cette même argile échangée avec l'ammonium (b). Les argiles avant l'expérience d'oedométrie sont représentées en couleur et les diagrammes en noir correspondent aux argiles après l'expérience. ....	194
Figure VII.5 : Réponse de la fraction inférieure à 2 µm de l'argile SWy-2 à l'injection d'une solution à 1 mol/L de chlorure d'ammonium en fonction du temps (c). Evolution du volume infiltré et de la déformation de gonflement axiale. Les courbes de la SWy-2 (fraction fine) et de la SWy-2(NH <sub>4</sub> ) sont rappelées ((a) et (b) respectivement). ....	196
Figure VII.6 : Evolution des concentrations cumulées des différents ions interfoliaires (Na, Ca, K) dans le lixiviat en fonction du temps pour l'argile SWy-2 infiltrée avec une solution de chlorure d'ammonium 1 mol/L.....	198
Figure VII.7 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons de l'argile SWy-2 <2µm (a) et de cette argile après infiltration avec une solution de chlorure d'ammonium 1 mol/L (b). La courbe (c) représente l'argile SWy-2 échangée avec l'ammonium. ....	199
Figure VII.8 : Evolution du volume d'eau infiltrée (a) et de la déformation axiale (b) en fonction du temps pour l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) traitée avec l'acide oxalique 1 mol/L.....	201
Figure VII.9 : Diffractogrammes des rayons X de l'échantillon d'argile SWy-2 traitée avec l'acide oxalique 1 mol/L avant l'expérience d'oedométrie (a, violet) et après (b, noir). La courbe (c, rouge) représente le diffractogramme de rayons X de l'acide oxalique pur. ....	202
Figure VII.10 : Evolution des caractéristiques du lixiviat en fonction du temps : pH (a), concentration en silicium et aluminium en solution (b), rapport Al/Si en solution (c).....	203
Figure VII.11 : Evolution du volume d'eau infiltrée (a) et de la déformation axiale (b) en fonction du temps pour l'argile SWy-2(NH <sub>4</sub> ) traitée avec l'aniline pure.....	204
Figure VII.12 : Diffractogrammes des rayons X de l'échantillon d'argile SWy-2 traitée avec l'aniline 1 mol/L avant l'expérience d'oedométrie (a, rouge) et après (b, noir). ....	205

## LISTE DES TABLEAUX

### **Chapitre II**

Tableau II.1 : Classification des phyllosilicates 2:1 basée sur les formules structurales et la charge du feuillet par maille .....	26
Tableau II.2 : Caractéristiques des lixiviats d'ordures ménagères (Christensen <i>et al.</i> , 2001 ; Öman et Junestedt, 2008) .....	52
Tableau II.3 : Comparaison des lixiviats selon l'âge de la décharge (Milot, 1986 ; Ramade, 1998).....	53
Tableau II.4 : Caractéristiques des acides carboxyliques étudiées et comparaison avec l'eau (Handbook of Chemistry).....	60
Tableau II.5 : Caractéristiques principales des molécules organiques étudiées et comparaison avec l'eau.....	63

### **Chapitre III**

Tableau III.1 : Série de mesures des concentrations en carbone et azote de l'échantillon de référence SWy-2(NH <sub>4</sub> ). .....	77
--	----

### **Chapitre V**

Tableau V.1 : Présentation des différents acides utilisés dans ce chapitre.....	95
Tableau V.2 : Intensités relatives des bandes de l'eau à 1635 cm <sup>-1</sup> et de déformation H-N-H à 1426 cm <sup>-1</sup> en spectrométrie infrarouge.....	97
Tableau V.3 : Evolution de la distance basale avec la concentration en acide acétique. La référence est l'argile de départ en interaction avec l'eau. ....	101
Tableau V.4 : Comparaisons des largeurs à mi-hauteur et des aires des bandes de vibrations Al-Al-OH (918 cm <sup>-1</sup> ), Al-Fe-OH (882 cm <sup>-1</sup> ) et Al-Mg-OH (850 cm <sup>-1</sup> ) dans le spectre infrarouge de l'argile avant et après traitement avec l'acide oxalique 1 mo/L .....	113

### **Chapitre VI**

Tableau VI.1 : Concentrations en carbone et en azote dans les argiles après interactions de 7 jours avec chaque molécule en concentration indiquée. pH donné à titre indicatif. ....	141
Tableau VI.2 : Taux de remplacement de l'ammonium par l'anilinium dans l'espace interfoliaire en fonction de l'augmentation de la concentration en aniline dans la solution de départ. ....	160

### **Chapitre VII**

Tableau VII.1 : Récapitulatif de l'ensemble des valeurs de conductivité hydraulique à saturation et de gonflement obtenues lors des régimes permanents ou en fin d'expérience.206	
---	--



## Mathieu GAUTIER

### Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes.

Le devenir des déchets constitue aujourd'hui un enjeu important. L'argile compactée, et plus particulièrement la smectite, est le matériau traditionnel utilisé comme barrière passive en fond de site de stockage. Les lixiviats de déchets sont notamment caractérisés par une importante concentration en ions ammonium et par la présence de nombreuses molécules organiques. Pour limiter la pollution, la barrière doit répondre à deux critères importants : la rétention de polluants et l'imperméabilité. Cette étude s'est intéressée aux interactions entre une montmorillonite préalablement échangée  $\text{NH}_4^+$  et des molécules à courtes chaînes caractéristiques de celles présentes dans les lixiviats. Le travail de thèse a d'abord montré que la présence d'ammonium en cation interfoliaire réduit les capacités d'hydratation de la smectite SWy-2( $\text{NH}_4$ ). L'étude des interactions en méthode « batch » a montré que les acides acétique et formique, l'acétonitrile, le dichlorométhane, le MTBE, le benzène, l'acétone et l'éthanol ne sont pas ou sont très faiblement retenus sur l'argile ammoniée. Au contraire, les acides chloroacétique et oxalique, l'aniline, le formamide et le phénol se fixent selon différents mécanismes. Les interactions avec les acides carboxyliques mettent aussi en évidence une légère dissolution de l'argile et un échange cationique de  $\text{NH}_4^+$  par  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Al}^{3+}$ , dépendant en particulier de la granulométrie. L'étude de la perméabilité des barrières géochimiques en oedométrie a permis de montrer que l'argile ammoniée et les argiles polluées par des molécules présentent une conductivité hydraulique plus élevée, qui réduit fortement l'efficacité de la barrière.

**Mots-clés :** montmorillonite, SWy-2, ammonium, acides carboxyliques, molécules organiques, barrière, perméabilité, lixiviats, déchets.

### Interactions between ammonium clay and organic molecules in waste landfill context. Case of short-chain molecules.

Nowadays waste issue is an important stake. The compacted clay and more particular the smectite is the standard material used as pollutant barrier at the bottom of waste landfill. Landfill leachates are characterized by large amounts of ammonium and are composed of several organic molecules. To limit the pollution, the barrier must retain pollutants and limit the permeability. This study is interested in interaction between a montmorillonite exchanged with ammonium cation and short-chain molecule characteristic of those in leachates. The works demonstrated that the ammonium cation in interfoliar position reduces the hydration ability of the SWy-2( $\text{NH}_4$ ) smectite. The study of the interactions with batch method showed that acetic and formic acids, acetonitrile, dichloromethane, MTBE, benzene, acetone and ethanol are not or very weakly adsorbed on ammonium clay. On the contrary, chloroacetic and oxalic acids, aniline, formamide and phenol are strongly fixed according to several mechanisms. The interactions with carboxylic acids also underlines a weak clay dissolution and a cationic exchange  $\text{NH}_4^+$  to  $\text{H}_3\text{O}^+$  /  $\text{Al}^{3+}$ , notably dependent on the granulometry. The study of the permeability of geochemical barrier by oedometry showed that the ammonium clay and the molecule polluted clay have a higher hydraulic conductivity, which reduces largely barrier efficiency.

**Keywords :** montmorillonite, SWy-2, ammonium, carboxylic acids, organic molecules, barrier, permeability, leachates, wastes.



INSTITUT DES SCIENCES DE LA TERRE D'ORLÉANS

UMR 6113 - CNRS/Université d'Orléans

1A, rue de la Férollerie

45071 ORLÉANS CEDEX 2 - FRANCE

